

中图分类号: TQ151.1

单位代码: 10425

学 号: S17030407



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

高性能二硫化钼基电催化析氢催化剂的制备与性能研究

Preparation and Performance Study of Highly Efficient
Molybdenum Disulfide Based Electrocatalytic Hydrogen
Evolution Catalysts

学科专业: 化学工程与技术

研究方向: 新能源化学与技术

作者姓名: 陈建雯

指导教师: 孙晓明 教授

二〇二〇年五月

**Preparation and Performance Study of Highly Efficient
Molybdenum Disulfide Based Electrocatalytic Hydrogen
Evolution Catalysts**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Chen Jianwen

Supervisor: Prof. Sun Xiaoming

College of Chemical Engineering
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘 要

为了应对日益加剧的空气污染和全球变暖，实现社会的可持续发展，人们对于可再生清洁能源的需求持续增加。未来，对于清洁能源来说，具有高能量密度的氢气是最有希望的。但氢气的可持续生产仍然是一个巨大的挑战。通过电催化水分解生产氢气具有广阔的前景。电解水制氢的核心是开发廉价、高效、稳定的催化剂以获得低成本、高性能的能量转换装置。近年来，二硫化钼由于其特有的结构和适当的氢吸附自由能，引起了广泛关注，有希望成为贵金属催化剂的替代品。但由于二硫化钼的活性位点有限，导电性差，其活性远低于铂基催化剂。为了进一步提高二硫化钼的析氢活性，本论文对二硫化钼复合材料以及金属掺杂的二硫化钼进行了研究，探讨了氮碳材料的引入、金属原子的掺杂、以及组分之间相互作用对样品析氢反应性能的影响。具体内容如下：

(1) 以 CoCl_2 和 MoCl_5 作为原料，以甲酰胺为溶剂，以升华硫为硫源，通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法，原位合成了高分散 CoNC-MoS_2 复合材料，探究金属氮掺杂碳材料对二硫化钼结构和性能的影响。结果发现， CoNC 与 MoS_2 紧密复合，具有强烈的相互作用，金属 Co 在材料中呈原子级分散，有利于暴露更多活性位点。 CoNC 的存在减少了二硫化钼的团聚，并影响其内部结构；二硫化钼的存在可减少 Co 的聚集，影响 Co 的电子结构。通过调节 Co:Mo 摩尔比对材料的析氢反应性能进行优化调控，其中 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品在酸性和碱性介质中均具有最佳的析氢性能。

(2) 以 MoCl_5 作为钼源，以甲酰胺为溶剂，以升华硫为硫源，分别使用无水 FeCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 MnCl_2 作为金属 Fe 源、 Ni 源、 Cu 源和 Mn 源，通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法原位合成了高分散金属氮掺杂碳-二硫化钼复合材料 (MNC-MoS_2 , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$)，探究复合材料的结构和性能。结果发现，合成的金属氮掺杂碳与二硫化钼间具有强烈的相互作用。不同金属元素掺杂的样品可明显改变复合催化剂的析氢性能，在碱性介质中，适量 Ni 和 Cu 的掺杂可以明显提高析氢效率。另外，这也证明了这种原位合成高分散金属氮碳-二硫化钼复合材料的制备方法具有普适性。

(3) 以 CoCl_2 作为钴源， MoCl_5 作为钼源，甲酰胺为溶剂，先合成了 Co 掺杂的氧化钼中间体，再以硫脲为硫源，经过水热硫化反应得到了 Co 掺杂的二硫化钼催化剂，

探究金属 Co 的掺杂对二硫化钼结构和性能的影响。结果发现，利用氧化物中间体对金属 Co 的锚定作用，Co 元素在 Co-MoS₂ 产物中呈现原子级分散状态，有利于提高金属原子利用率，同时，有利于增加活性位点数量，加快样品的电子传递速率，进而提高电催化析氢性能。另外，这种从复合金属氧化物到原子级分散的负载型催化剂的合成方法具有一定的普适性。

关键词：二硫化钼，掺杂，电催化，析氢反应

Preparation and Performance Study of Highly Efficient Molybdenum Disulfide Based Electrocatalytic Hydrogen Evolution Catalysts

Chen Jianwen (Chemical Engineering & Technology)

Directed by Prof. Sun Xiaoming

Abstract

In order to cope with increasing air pollution and global warming, and to achieve sustainable development of society, people's demand for renewable and clean energy continues to increase. In the future, hydrogen with high energy density will be the most promising clean energy. The production of hydrogen by electrocatalytic water splitting has proven to be one of the most efficient ways to produce hydrogen and has broad prospects. The core of hydrogen production by electrolyzed water is the cheap, efficient and stable catalysts to obtain low-cost and high-performance energy conversion devices. In recent years, in addition to the research on noble metal catalysts, the development of non-noble metal electrocatalysts has attracted widespread attention. Among them, molybdenum disulfide is expected to become a substitute for noble metal catalysts due to its unique structure and appropriate free energy for hydrogen adsorption. However, due to the limited active sites of molybdenum disulfide and its poor conductivity, its activity is much lower than that of platinum-based catalysts. In order to further improve the hydrogen evolution activity of molybdenum disulfide, this dissertation studies molybdenum disulfide composites and metal-doped molybdenum disulfide, and discusses the hydrogen evolution performance of the prepared catalysts with the introduction of nitrogen-carbon materials, doping of metal atoms, and mutual interaction between components. The details are as follows:

(1) Using CoCl_2 and MoCl_5 as raw materials, formamide as the solvent, and subliming sulfur as the sulfur source, the CoNC-MoS₂ composite was synthesized in situ by a two-step method of solvothermal reaction and high-temperature gas-phase vulcanization, and the effect of metal-nitrogen-doped carbon materials on the structure and properties of molybdenum disulfide was investigated. It was found that CoNC and MoS₂ are closely compounded and have a strong interaction. The metallic Co is atomically dispersed in the material, which is

beneficial to expose more active sites. The presence of CoNC reduces the aggregation of molybdenum disulfide and affects internal structure of MoS₂. The presence of molybdenum disulfide can reduce the aggregation of Co and affect the electronic structure of Co. The hydrogen evolution reaction performance of Co_{0.4/6}NC-MoS₂ can be optimized by adjusting the Co:Mo molar ratio and Co_{0.4/6}NC-MoS₂ samples have the best hydrogen evolution performance in both acidic and alkaline media.

(2) The anhydrous FeCl₃, NiCl₂, CuCl₂, and MnCl₂ were used as the Fe source, Ni source, Cu source, and Mn source, respectively, with using MoCl₅ as the molybdenum source, formamide as the solvent, subliming sulfur as the sulfur source. The solvothermal reaction and high-temperature gas-phase vulcanization were used to synthesize metal-nitrogen-doped carbon-molybdenum disulfide composites (MNC-MoS₂, M = Fe, Ni, Cu, Mn) to investigate the structure and properties of the composites. Structural morphology and performance characterization of MNC-MoS₂ samples revealed that there was a strong interaction between metal nitrogen-doped carbon synthesized from different metal elements and molybdenum disulfide. The presence of MNC can reduce the agglomeration of molybdenum disulfide and affect the molybdenum disulfide. The electronic structure improves the conductivity of the sample. Samples doped with different metal elements have different electrochemical hydrogen evolution properties in alkaline media. The doping of Ni and Cu can significantly improve the hydrogen evolution efficiency. In addition, it also proves that the preparation method of this in-situ synthetic high-dispersion metal nitrogen carbon-molybdenum disulfide composite material is universal.

(3) Using CoCl₂ as the cobalt source, MoCl₅ as the molybdenum source, and formamide as the solvent, a Co-doped molybdenum oxide intermediate was first synthesized. Then Co-doped molybdenum disulfide catalyst was prepared by solvothermal reaction, using thiourea as the sulfur source, to explore the effect of Co doping on the structure and properties of molybdenum disulfide. It was found that the anchoring effect of oxide intermediates on metal Co can prevent the aggregation of metal Co in the Co-MoS₂ product, and the element Co was atomically dispersed, which was conducive to improving the utilization of metal

atoms. The interaction of molybdenum disulfide is beneficial to increase the number of active sites, accelerate the electron transfer rate of the sample, and then improve the electrocatalytic hydrogen evolution performance. In addition, this synthesis method from a composite metal oxide to an atomically dispersed supported catalyst has certain universality.

Key words: Molybdenum disulfide, Doping, Electrocatalysis, Hydrogen evolution reaction

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 电解水析氢反应概述.....	2
1.3 二硫化钼概述.....	4
1.3.1 二硫化钼的结构.....	4
1.3.2 二硫化钼的合成方法.....	5
1.3.3 二硫化钼在析氢反应中的应用.....	7
1.4 二硫化钼析氢反应性能优化研究进展.....	8
1.4.1 调控二硫化钼自身结构和形貌.....	8
1.4.2 增加二硫化钼导电性.....	9
1.4.3 活化二硫化钼的惰性基面.....	10
1.4.4 改善二硫化钼的边缘活性.....	11
1.5 过渡金属掺杂二硫化钼概述.....	12
1.5.1 贵金属元素掺杂.....	12
1.5.2 非贵金属元素掺杂.....	13
1.6 本文的研究目的及研究内容.....	15
第二章 实验试剂、仪器及表征方法.....	17
2.1 实验试剂及实验仪器.....	17
2.1.1 实验试剂.....	17
2.1.2 实验仪器.....	17
2.2 材料表征方法.....	18
2.2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析.....	18
2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析.....	18
2.2.3 透射电子显微镜 (TEM) 分析.....	19
2.2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析.....	19
2.2.5 拉曼散射光谱分析.....	19
2.3 电化学性能测试方法.....	19

2.3.1 工作电极的制备.....	20
2.3.2 电化学析氢性能测试.....	20
第三章 CoNC-MoS ₂ 复合材料的制备及其电化学析氢性能研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 CoNC-MoS ₂ 复合材料的制备.....	22
3.3 实验结果与讨论.....	23
3.3.1 CoNC-MoS ₂ 复合材料的结构及形貌表征.....	23
3.3.2 CoNC-MoS ₂ 复合材料的电化学性能分析.....	29
3.4 本章小结.....	34
第四章 过渡金属氮碳-MoS ₂ 复合材料的制备及其电化学析氢性能研究.....	35
4.1 引言.....	35
4.2 过渡金属氮碳-MoS ₂ 复合材料的制备.....	35
4.3 实验结果与讨论.....	36
4.3.1 过渡金属氮碳-MoS ₂ 复合材料的结构及形貌表征.....	36
4.3.2 过渡金属氮碳-MoS ₂ 复合材料的电化学性能分析.....	41
4.4 本章小结.....	42
第五章 Co 掺杂二硫化钼催化剂的制备及其电化学析氢性能研究.....	44
5.1 引言.....	44
5.2 Co 掺杂二硫化钼催化剂的制备.....	44
5.3 实验结果与讨论.....	45
5.3.1 Co 掺杂二硫化钼催化剂的结构及形貌表征.....	45
5.3.2 Co 掺杂二硫化钼催化剂的电化学性能分析.....	47
5.4 本章小结.....	49
结论.....	50
参考文献.....	52
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	61
致谢.....	62

第一章 绪论

1.1 引言

环境和能源是人类赖以生存的基石。现代社会的发展依然严重依赖于化石能源，社会发展也正面临着严重的能源短缺和环境污染问题，解决这些问题基本的方法是探索可持续的清洁能源。对于清洁能源来说，具有高能量密度的氢气是最有希望的^{[1],[2],[3]}。随着氢能经济的发展，氢能在氢燃料电池汽车、内河游艇船舶、轨道交通、热电联产等领域都将有广泛应用，未来氢能源产业的发展，需要大量的氢气来运作。目前，国内氢气主要来源于煤炭气化、副产氢气等途径，而电解水的产氢量仅占 4% 左右。但是通过碳氢化合物裂解产生的氢气纯度不高，生产过程产生的有毒废水等也容易对环境造成二次污染。

从可持续发展的角度考虑，通过可再生电能驱动电催化分解水的析氢反应（HER）来制取氢气被认为是利用丰富的水资源生产清洁氢燃料、支撑能源安全和减排最有前途的方式之一。为了降低水分解过程中析氢反应过电位，减少电能的消耗，在电解水反应的阴极引入析氢反应催化剂是十分必要的。开发高效、稳定的析氢催化剂是该领域的研究热点。目前，最有效的 HER 电催化剂是贵金属催化剂，特别是铂系催化剂。但是贵金属的稀缺性、高成本、低稳定性，限制了其大规模商业化和工业化应用。HER 电催化剂需要具有高活性、低成本、高稳定性等优势才有利于发展氢经济。

在过去的几年中，人们一直致力于研究非贵金属催化剂的电催化性能，如过渡金属硫属元素化合物^{[4],[5]}，磷化物^[6]，氮化物^[7]，碳化物^[8]等。在这些催化剂中，二硫化钼（ MoS_2 ）是一种二维层状材料，由于其特有的结构（高度暴露的边缘位置和大的表面积）以及接近于铂的氢吸附自由能，有望成为铂等贵金属催化剂的替代品^{[9]-[16]}。但是，由于它的活性位点不足，导电性差，活性远低于 Pt 基催化剂^{[17]-[19]}。因此如何提高 MoS_2 的催化活性仍然是一项巨大的挑战。

科研人员为此开展了大量的研究，通过调节二硫化钼的边缘、缺陷、电子结构、导电性等，进一步提高二硫化钼的析氢反应性能。比如通过调控 MoS_2 自身的结构和形貌（例如纳米多孔 MoS_2 ，垂直生成的 MoS_2 薄膜， MoS_2 纳米片等），或在惰性基面上制造

孔洞缺陷，产生更多的边缘，暴露更多的边缘活性位；通过在二硫化钼中进行杂原子（例如 Pt、Pd、Ni、Co 等）的掺杂，改变其周围原子的电子密度，来优化氢吸附自由能，进而产生新的活性位点；将二硫化钼与高导电性的纳米材料（例如石墨烯，三维纳米多孔金属，N 掺杂碳纳米纤维等）复合，或采用导电材料作为基底，以及控制 2H 相二硫化钼向具有金属性的 1T 相二硫化钼转变，来提高导电性等。这些工作对提高 MoS₂ 的催化活性做出了很大的贡献，但是同时也增加了制备成本，而且催化性能还有待进一步提高。

1.2 电解水析氢反应概述

电解水析氢反应（HER）是发生在电极表面上的多步骤电化学反应过程，其反应机理通常被视为三个基本步骤中的两个步骤的组合：Volmer-Heyrovsky 过程或 Volmer-Tafel 过程^{[20],[21]}。根据电解质的不同，水分解反应遵循不同的反应路径。表 1-1 列出了在酸性介质和碱性介质中涉及的 HER 反应过程^[22]。

表 1-1 析氢反应在酸、碱介质中的反应机理

Table 1-1 Reaction mechanism of hydrogen evolution reaction in acid and alkali medium

	Acid	Alkaline
Volmer reaction	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^-$
Heyrovsky reaction	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$
Tafel reaction	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$

在酸性电解质中，首先在电极表面发生 Volmer 反应，是一个电化学氢吸附过程，这是通过表面的电子与电解质中的质子 H₃O⁺结合，能够得到吸附氢原子（H_{ad}）。其次，第二步反应可以通过两种途径来实现，一种是电化学脱附氢气步骤，吸附氢和质子结合一个电子形成氢气，也就是 Heyrovsky 反应，另外一种为化学脱附氢气步骤，有两个吸附氢参与反应，结合释放氢气，也就是 Tafel 反应。而在碱性电解质中，析氢反应需要更多的能量破坏水分子中很强的 H-O-H 共价键，来产生质子，这会对整个反应的反应速率产生影响，完成 Volmer 反应后，吸附氢原子与另一个水分子结合一个电子，释放 H₂，或者两个 H_{ad} 结合产生 H₂。

根据析氢反应动力学研究结果^{[23],[24]}，各反应步骤在碱性电解质中的塔菲尔斜率如

表 1-2 所示。以其作为参考，可以用来分析特定催化剂在碱性电解质中的反应路径。

表 1-2 碱性电解质中反应的塔菲尔斜率

Table 1-2 Tafel slope of reaction steps in alkaline electrolyte

	Alkaline	Tafel slope
Volmer reaction	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^-$	$120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Heyrovsky reaction	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	$40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Tafel reaction	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$	$30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$

根据上述析氢反应机理，HER 包括氢原子在电极表面上的吸附和脱附，这是两个竞争性的过程，理想的催化剂对反应中间体的结合和释放应保持平衡。理论计算表明，HER 的总反应速率高度依赖于氢吸附吉布斯自由能 (ΔG_{H})，大多数情况下（尤其是对于单原子 HER 催化剂^[25]）， ΔG_{H} 被视为评估催化剂活性趋势的关键描述符，它和催化剂的几何和电子结构息息相关。火山图^{[26],[27]}（如图 1-1 所示）显示了根据第一性原理计算的过渡金属的对数交换电流密度与氢吸附自由能之间类似火山的趋势，其中 $\Delta G_{\text{H}} > 0$ 代表弱的氢吸附， $\Delta G_{\text{H}} < 0$ 代表强的氢吸附。氢与催化剂之间的化学吸附作用太弱会限制 Volmer 步骤的反应速率，太强会抑制 Heyrovsky 或 Tafel 步骤中 H_2 的解吸，因此，优良的催化剂的氢吸附吉布斯自由能应该接近于零^[28]，即表面的结合能既不强也不弱。金属 Pt 的氢吸附自由能接近于零，因此理论上具有最佳的 HER 反应活性，但由于 Pt 的成本较高以及储量少，限制了其工业化应用；除此之外，二硫化钼具有接近于 Pt 的氢吸附自由能，因此被认为是理想的贵金属 Pt 催化剂的替代品。

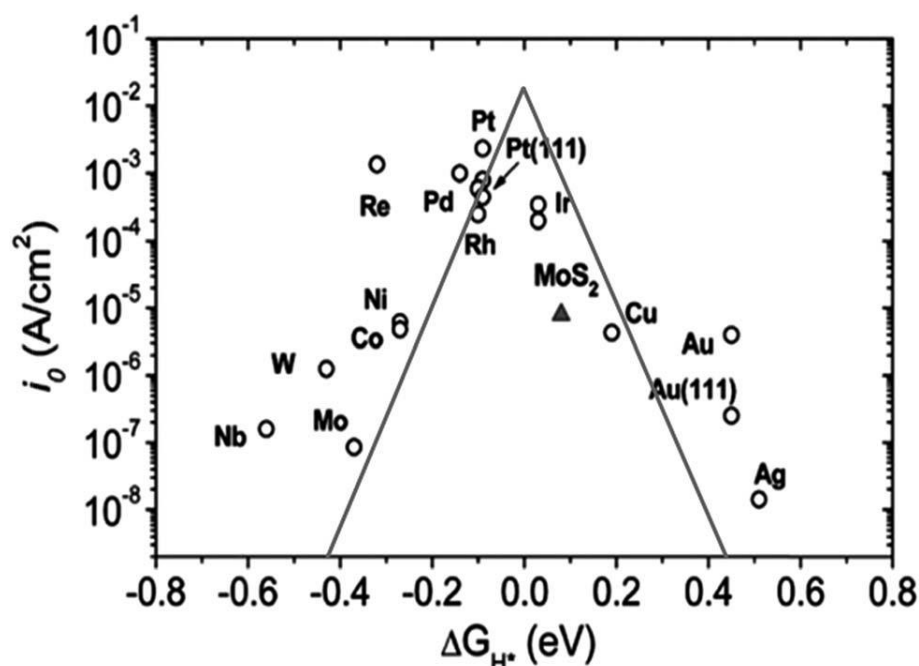


图 1-1 根据第一性原理计算得到的氢吸附自由能与实验测得交换电流密度关系的火山图^{[26],[27]}

Figure 1-1 Volcanic diagram of the relationship between the free energy of hydrogen adsorption calculated from the first-principles and the experimentally measured exchange current density^{[26],[27]}

1.3 二硫化钼概述

1.3.1 二硫化钼的结构

二硫化钼具有类似于石墨的二维层状结构，各个 S-Mo-S 层在范德华力的作用下彼此相互作用以六边形排列方式堆叠在一起^[29]，并且层间厚度约为 0.64 nm^[30]，远大于石墨的层间距。MoS₂ 三种晶体结构，分别是 1T-MoS₂、2H-MoS₂ 和 3R-MoS₂，数字 1、2、3 代表单体中 S-Mo-S 的层数。如图 1-2 所示，在 2H-MoS₂ 中，每个 Mo 原子通过共价键与周围六个 S 原子形成三角棱柱配位，具有半导体性，而在 1T-MoS₂ 中，每个 Mo 原子通过共价键与周围六个 S 原子形成八面体配位，具有金属性。通常二硫化钼以 2H 型或 3R 型的形式出现，加热时 3R 晶型将转变为 2H 晶型，通过化学锂嵌入和剥离得到的二硫化钼纳米片，晶型由 2H 转变为亚稳态的金属 1T 相。

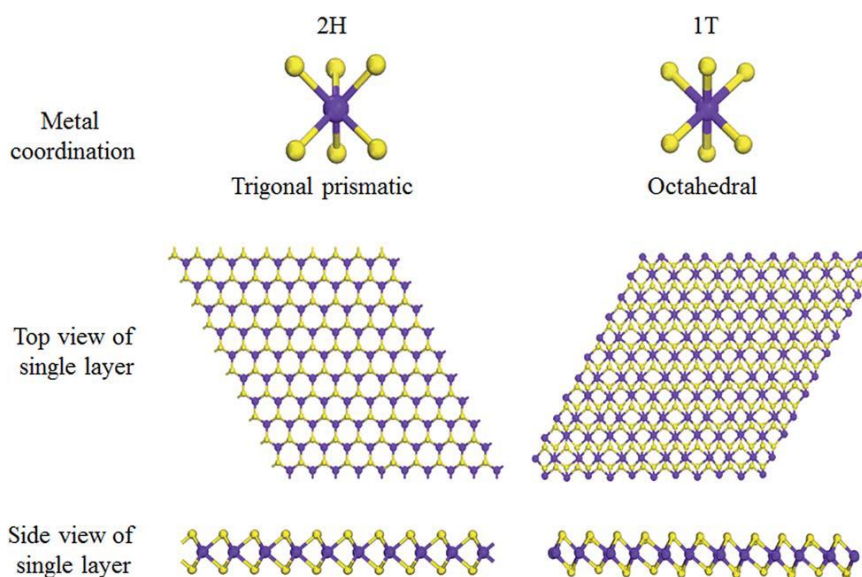


图 1-2 单层 2H-MoS₂ 和 1T-MoS₂ 中金属配位图^[31]

Figure 1-2 Metal coordination maps in single layer 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂^[31]

与块体二硫化钼的六边形结构不同，二硫化钼纳米晶体通常表现出三角形形态，如图 1-3 (a)所示，从在 Au(111)上生长的单层二硫化钼纳米片的扫描隧道显微镜 (STM) 图像中可以看出，纳米片只有一个边缘是明亮的，说明这个边缘具有导电性。DFT 计算表明，具有 50% 硫原子吸附的二硫化钼 (1010) 边缘位点上的氢吸附自由能接近于加氢酶模型和 Pt (如图 1-3 b 所示)。对二硫化钼纳米晶体的研究发现，基面位点与边缘位点的比例可以随粒径改变而改变^[32]，且不改变边缘位点的性质。

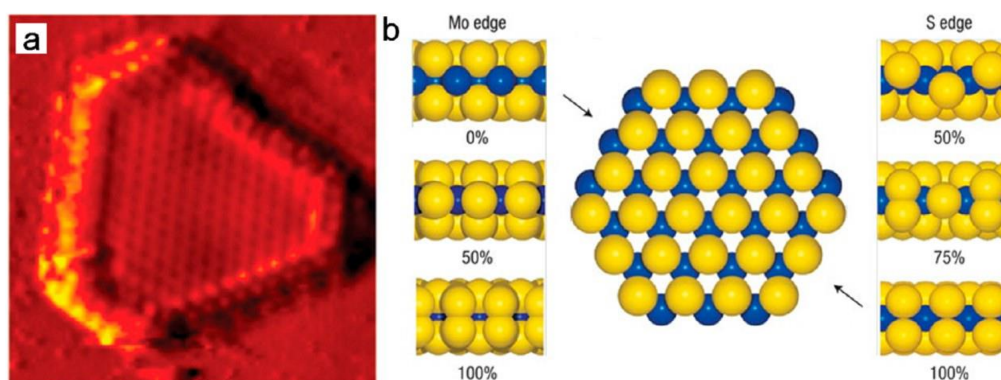


图 1-3 (a) MoS₂ 纳米片的 STM 图^[32]，(b) 边缘 Mo 和 S 原子模型的俯视图和侧视图^[33]

Figure 1-3 (a) STM diagram of MoS₂ nanosheets^[32], (b) Top and side views of Mo and S atomic model at the edge^[33]

1.3.2 二硫化钼的合成方法

常见的二硫化钼的合成方法主要有以下几种^{[34][35][36]}：

1. 水热法

水热法由于合成过程简单具有广泛的适用性。通常在高温高压下进行化学反应，得到多种结构的二硫化钼，比如纳米管状、纳米球状或纳米花状等。通过调节前驱体中的原料比例，水热反应的温度和时间等反应条件，可以对二硫化钼的形貌结构进行调控。

Rao 等^[37]通过在 453 K 的水中，以三氧化钼为钼源，以硫氰酸钾为硫源进行了水热反应，合成了二硫化钼纳米片，片层厚度很小，层间距在 0.65-0.7 nm 左右。Xie 等^[52]演示了使用水热法制备富含缺陷的二硫化钼纳米片的方法，在反应中，使用硫脲将 Mo^{6+} 还原为 Mo^{4+} ，并且充当了稳定超薄二硫化钼纳米片的添加剂。Wang 等^[38]以四硫代钼酸铵和硫粉为前体，在乙醇和辛胺的混合溶液中，通过水热反应的方法在 200-220 °C 下加热，得到了三维管状结构的二硫化钼晶体，二硫化钼纳米片自组装形成的三维管状结构表现出高的比表面积和中孔结构。Yan 等^[39]以硫代钼酸铵为原料，在 N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶液中经过一步水热法，合成了超薄二硫化钼纳米片，厚度约为 5 nm，暴露了更多不饱和的硫原子，表现出不错的析氢反应性能。

2. 化学气相沉积法

Lee 等^[40]最近报道了一种两步热解的工艺合成单层二硫化钼，将浸涂过硫代钼酸铵薄膜的 Si/SiO₂ 箔，先在 500 °C 下退火，随后在 1000 °C 的硫蒸气下硫化，将薄膜转化为二硫化钼。第二次硫化的目的是提高二硫化钼的结晶度。

为了获得横向尺寸可调的单层或多层的二硫化钼样品，可以将样品转移到 Si/SiO₂ 箔或石英等基底上。考虑到二硫化钼中原子的六边形排列的晶格特性，云母与二硫化钼具有完全匹配的晶格对称性，可以控制单层二硫化钼的外延生长。例如 Ji 等^[41]采用低压化学气相沉积工艺在云母上可控地合成了厘米级均匀的单层二硫化钼。为了得到具有高电导率的二硫化钼，Shi 等^[42]选用三氧化钼和硫粉作为原料，通过低压化学气相沉积的方法在 Au 箔上获得了沉积的二硫化钼薄膜。另外，研究人员还探究了不同的 Mo 和 S 的前驱物对二硫化钼性质的影响，比如 Zhan 等^[43]以硫粉为硫源，在高温条件下，将硫蒸气直接沉积到钼膜上，获得了具有更佳析氢性能的二硫化钼，其中 Mo 膜的尺寸和厚度决定了二硫化钼膜的尺寸和厚度。

3. 机械剥离法

包含数十到数百个晶体层的二硫化钼纳米片可以通过块状二硫化钼的机械剥离获

得。Novoselov 等^[44]将块状二硫化钼晶体的表面与 Si/SiO₂ 箔表面进行摩擦后，在箔表面获得了不同厚度的二硫化钼薄片。机械剥离的方法已被用于获得高纯度的二维二硫化钼纳米片，可用于研究电子器件的性能和制造。Ghatak 等^[45]通过机械剥离的方法，在 Si/SiO₂ 衬底上分别获得了单层、双层和三层的二硫化钼薄膜，并将其应用于场效应晶体管器件中。虽然机械剥离过程比较简单，但剥离处的纳米片层数和厚度难以控制。

4.液相剥离法

为了获得大量的少层二硫化钼，通常使用基于溶液的液相剥离法获得。液相剥离法是在液相（如水，表面活性剂，N-甲基吡咯烷酮，有机溶剂等）中，借助超声波的作用从块状材料上剥离出单层或少层的纳米片状材料，其中液相剥离液的选择、超声时间、超声功率等对材料的剥离效果有很大的影响。通过将块状二硫化钼在液相中超声，不仅会剥离二硫化钼，而且由于液相分子对二硫化钼表面能的影响，在一定程度上能起到稳定纳米片的作用。Liu 等^[46]在表面活性剂的水溶液中对二硫化钼粉末进行超声辅助液体剥离，离心后获得制备了液相剥离的二硫化钼。Ou^[47]等人利用研磨辅助液相剥离技术成功制备了二硫化钼纳米片，将二硫化钼粉末加入 N-甲基吡咯烷酮中，在研钵中研磨干燥后，分散在溶剂中，再经超声离心后可得到二硫化钼纳米片。但是，通过液相剥离得到的纳米片层数不易控制，较难得到单层的纳米片，且剥离处的纳米片在干燥过程中容易重新团聚。

5.电化学剥离法

电化学剥离法是一种实验条件比较温和的制备方法。Zeng 等^[48]开发了一种电化学锂嵌入的方法，改善了 Li 嵌入所需的实验条件（高温或反应时间长），通过调节放电曲线来控制锂的嵌入量，实现足够的锂嵌入。随后，将 Li_xMoS₂ 在水或乙醇中超声处理，锂与溶液反应放出氢气，有效地剥离了二硫化钼层，在搅拌下，最终获得分散良好的二硫化钼纳米片。Liu 等^[49]将块状的二硫化钼浸渍于离子溶液中进行电化学剥离。在剥离过程中，水分解释放氧气和氢气，这些气体在层间膨胀导致层间距增大，最终使得二硫化钼纳米片从块体上脱落，将脱落的纳米片加入到溶剂中，超声离心后，上层溶液即为少层二硫化钼纳米片的分散液。

1.3.3 二硫化钼在析氢反应中的应用

二硫化钼在电化学析氢反应中的研究可以追溯到 20 世纪 70 年代^[50]，发现块体的二

硫化钼晶体对 HER 没有反应，因此在很长一段时间内，二硫化钼被认为是没有 HER 活性的。直到 2005 年，Hinnemann 等^[51]对二硫化钼的边界进行研究，发现它的钼边界的活性较高，能够与固氮酶相近，计算后发现二硫化钼边界上的氢吸附自由能与 Pt 的接近，因此在理论上，二硫化钼可以视为理想的电析氢催化剂，之后在实验中制备了负载在石墨上的二硫化钼纳米颗粒，证明二硫化钼边缘结构是催化活性位点。随后 Jaramillo 等^[32]制备了不同尺寸的主要暴露 Mo 边缘的二硫化钼纳米颗粒用于析氢测试，直接建立了二硫化钼边缘与催化活性位之间的关系，证明了 MoS₂ 的催化活性与边缘长度有关。

大量理论与实验研究^{[52]-[56]}证明了二硫化钼的边缘未饱和的 S 原子是 HER 活性位点。但 Chhowalla 团队^[57]利用局域电催化测量的方法提出，二硫化钼基面存在着大量硫空位，是具有催化活性的。纳米尺度的二硫化钼具有更高的比表面积，能够提供更多的活性位点^[58]。因此需要对二硫化钼的形貌结构进行优化以提高其析氢活性。

1.4 二硫化钼析氢反应性能优化研究进展

二硫化钼因为其资源丰富、价格低廉而被广泛应用于电催化析氢反应。一般来说，增强 HER 催化剂活性有两个原则，即增加给定电极上活性位点的数量和增强内在活性。根据这两个原则，已经提出了各种方法来改善 MoS₂ 的活性。目前常用的优化方法主要有以下几种：（1）调控 MoS₂ 自身的结构和形貌；（2）增加 MoS₂ 导电性；（3）活化 MoS₂ 的惰性基面；（4）改善 MoS₂ 的边缘活性；等等。

1.4.1 调控二硫化钼自身结构和形貌

Lu 等^[59]通过对 Mo 基底的原位硫化制备了具有高析氢反应（HER）活性的无定形 MoS₂ 多孔薄膜，当这些薄膜直接用作 HER 的无粘合剂电极时，可观察到低的过电位（120 mV）和低 Tafel 斜率（41 mV·dec⁻¹），其优异的性能归因于无定形和多孔结构，薄的厚度以及薄膜和基板之间的紧密结合。此外，电极在氢气生成过程中表现出长期的稳定性。这表明原位转换方法在未来制造纳米电极中的重要作用。

Wang 等^[60]基于密度泛函理论计算析氢反应描述符的方法来预测掺杂过渡金属（Co, Fe, Ni, Cu）掺杂剂的二硫化钼的 HER 活性趋势。在 MoS₂ 中，已证明 Mo 边缘对 HER 有活性，而 S 边缘是惰性的。使用基于计算描述符的方法，可以预测通过引入过渡金属原子（Fe, Co, Ni 或 Cu），S 边缘位点也可以对 HER 有活性。通过实验证实，通过将

这些掺杂剂掺入垂直排列的 MoS_2 纳米薄膜的边缘位置，可以显著改善 MoS_2 在析氢反应中的催化活性，结果显示交换电流密度增加至少两倍，与理论计算一致。这项工作通过将促进剂结合到特定的原子位点中来改进电化学催化剂，在实验和理论结果之间进行定量比较，并使用明确定义的系统以便理解促进效果的起源。

Zhang 等^[61]通过低压化学气相沉积的方法，在特定绝缘体 SrTiO_3 的单晶衬底上完成具有可调节分枝形状的树枝状、严格单层的 MoS_2 薄片的可控合成。通过调整生长参数，生长的 MoS_2 薄片或薄膜具有严格的一个原子层的独特性质，从亚单层到完整单层的可调范围，以及从分形到近似紧密的薄片形状。具有丰富边缘特征的树枝状单层 MoS_2 可以完整地转移到 Au 箔电极上，即使在相对低的覆盖率下，在 Au 箔电极上转移的纳米 MoS_2 薄片也实现了相当高的 HER 效率。并作为氢析出反应的理想电催化剂，实验结果表明在化学气相沉积中生长的 MoS_2 薄片具有相当低的 Tafel 斜率 ($\sim 73 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)。此外，这种实验方法还可以获得由相对紧凑的区域组成的厘米级均匀、严格单层的 MoS_2 薄膜，提供了对诸如柔性能量转换/收获和光电子学等有前景的应用见解。

Deng 等^[62]以 SiO_2 为模板合成了三维介孔结构 MoS_2 泡沫，并对二硫化钼泡沫进行多尺度结构和电子调控，协同促进析氢反应。优化的二硫化钼泡沫具有均匀的中孔，垂直排列的二维层和适量的钴原子掺杂，表现出高的析氢活性和稳定性，可以归结于：(i) 宏观尺度：均匀的介孔 MoS_2 泡沫 (mPF- MoS_2 ，平均孔径 $\sim 30 \text{ nm}$) 促进 H_3O^+ 和 H_2 的输送，增加 MoS_2 表面的可利用性；(ii) 纳米尺度：介孔周围的 MoS_2 纳米片的取向垂直生长增加了边缘活性位点的数量；(iii) 原子级尺度：制备出的 mPF- MoS_2 中化学掺杂过渡金属 Co 原子 (mPF-Co- MoS_2)，增强了内在的 HER 活性。这种 mPF-Co- MoS_2 电催化剂在酸性介质中， $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下表现出优异的耐久性和 156 mV 的低过电位。此外，密度泛函理论 (DFT) 计算证实了实验结果，即适当的 Co 掺杂含量可以极大地促进 MoS_2 的 HER 活性。

1.4.2 增加二硫化钼导电性

在体相 MoS_2 中，层之间的高电阻阻碍了体电荷转移，因此极大地限制了其在电解过程中的性能。Xueqing Gao 等^[63]报道了在还原的氧化石墨烯 (RGO) 上具有弯曲层的超薄 MoS_2 纳米片。与体相 MoS_2 形成鲜明对比，所得到的 MoS_2 主要具有 1 或 2 层，超

薄特征可以使相邻层之间的各向异性最小化，并且超薄 MoS_2 在导电 RGO 上的良好分散显著降低了电催化中的电荷转移电阻，并且层距离显著扩展至 $\approx 1 \text{ nm}$ ，层之间的这种宽间隙有利于质量转移到更易接近的催化位点。从计算结果来看，制备的具有有限层数和扩展层距离的 MoS_2 具有与单层 MoS_2 类似的物理和化学特征，弯曲的单层 MoS_2 降低了 H 吸附的吉布斯自由能变化，这表明其基面的内在活动性更高。重要的是，弯曲的单层是导电的并且本质上比普通的平坦单层更有效。此外，制备的 MoS_2 中受限尺寸和扭曲晶格的不寻常特征可以带来丰富的活性位点，有利于电催化过程中的质量扩散。

Tan 等^[64]通过化学气相沉积的方法在 3D 纳米多孔金 (NPG) 的弯曲内表面上生长连续的单层 MoS_2 薄膜。单层 MoS_2 @NPG 电极具有高催化活性。此外，发现 2D MoS_2 的催化活性可以通过引入平面外应变来激活，大的晶格弯曲导致 2H MoS_2 的局部半导体性质向金属性转变以及 HER 的催化活性位点的形成。为通过晶格应变工程开发高活性 2D 催化剂提供了有效的方法。虽然本研究中使用的 NPG 基板对于大规模实际应用来说仍然过于昂贵，但是这项工作中报道的想法和概念可以通过使用廉价的纳米多孔金属（如纳米多孔 Cu 和 Ni）来实现经济且高效的 MoS_2 基电化学析氢催化剂的生产。

Guo 等^[65]通过对钼前体和聚丙烯腈 (PAN) 的混合溶液静电纺丝，之后进行热处理，形成了富含缺陷的超薄 MoS_2 纳米片嵌入 N 掺杂碳纳米纤维 (NCNF) 的结构。碳纳米纤维在 MoS_2 纳米片的生长中起重要作用，可以阻碍 MoS_2 层的堆积和聚集，暴露更多的边缘位点，加速电子转移。使用过量的硫脲促进富含 S 的 MoS_2 的形成，同时通过在晶体表面上的吸附，阻碍了晶体的取向生长，形成具有丰富缺陷的结构。在热处理过程中 PAN 和硫脲产生的含 NH_3 副产物，可以用于氮掺杂。利用 N 掺杂碳纳米纤维和 MoS_2 的协同结构， MoS_2 /NCNF 复合材料表现出优异的 HER 催化活性。

1.4.3 活化二硫化钼的惰性基面

Deng 等^[66]通过一步水热的方法制备了单个 Pt 原子掺杂的 MoS_2 纳米片 (Pt-MoS_2)，首次通过掺杂单原子 Pt，部分取代 MoS_2 中的 Mo 原子来激发惰性 MoS_2 基面内 S 位点的 HER 活性，调节 H 原子在与 Pt 原子相邻的面内 S 位点的氢吸附行为，产生更多活性位点，从而显著增强 HER 活性。通过 DFT 计算证明了 Pt 原子掺杂 MoS_2 位于火山图顶端。同时由于 MoS_2 的三层夹层结构的保护，反应物和反应环境不直接接触金属掺杂剂，从而提高了催化稳定性和抗毒性。

Li 等^[67]通过对 2H-MoS₂ 单层施加应变力在 MoS₂ 惰性基面上制造 S-空位，成功激活和优化了单层 2H-MoS₂ 的基面。理论和实验均验证了 2H-MoS₂ 单层上受应力产生的 S-空位可以作为高活性 HER 催化位点。密度泛函理论（DFT）计算表明，应变 S-空位的引入可诱导间隙状态更接近费米能级，随着 S 空位数量的增加，氢吸附自由能不断优化，活性位点数量增多。同时在实验中，利用毛细管力拉伸 MoS₂，在基面中产生应变 S-空位，表现出高的内在 HER 活性。

Kye Yeop Kim 等^[68]使用结合 ab initio 计算和动力学 Monte Carlo（KMC）模拟的多尺度模拟，在理论上研究了单层 MoS₂ 硫空位上的析氢反应（HER）。与金属催化剂不同，质子化步骤和充电步骤在半导体 MoS₂ 中独立进行。有趣的是，当空位点被额外的电子过度还原时，析氢的屏障减少了。从 KMC 模拟获得的周转频率和极化曲线与现有的实验数据很好地吻合。文章中还模拟了应变效应，并且发现拉伸应变可通过降低超还原态的能量成本来增强 HER。估计的过电位降低与实验有利，而单独的氢结合能不能解释它，这表明应该使用全面的 KMC 模拟来准确预测各种条件下 HER 性能的变化。通过揭示 MoS₂ 的硫空位上的催化反应的性质并揭示其中过度还原态的容易形成起重要作用的设计原理，本工作将为开发可替代 Pt 的 HER 催化剂铺平道路。

Wang 等^[69]通过化学刻蚀的方法在二硫化钼纳米片表面引入 S-空位。空位被认为是一种非常微妙的缺陷，可以有效地、灵活地调节催化性能。但是催化剂中，空位的分布状态和浓度对催化反应的影响并不明朗。借助密度泛函理论，对一系列析氢反应的二硫化钼模型进行计算，得到了硫空位最优的密度和分布状态。进而，通过过氧化氢刻蚀的方法，在二硫化钼纳米片上引入均匀分布的单原子型硫空位，硫空位的状态可以通过控制刻蚀时间、刻蚀温度、刻蚀溶液浓度的方法，来实现系统地调控。实验结果表明，单独的硫空位比聚集的硫空位更有优势，能更有效地调节表面电子结构，增强电子转移性能。在一定程度上，这种研究策略减小了理论精确射击和实验实践调节之间的距离，将缺陷工程进一步扩展到更复杂的水平，从而挖掘出提高催化性能的潜力。

1.4.4 改善二硫化钼的边缘活性

Qi 等^[70]从理论计算和实验上证明，Pd 原子在缺陷丰富（DR）的 MoS₂ 的基面上吸附可以有效地调节催化剂表面的电子态，同时保留其活性位点，这极大地增强了 HER 活性。使用三种装饰策略来实现该设计：直接外延生长，组装球形纳米颗粒和组装 Pd

纳米盘 (ND)。结果表明, 只有 Pd NDs 能够通过层状对应物诱导的范德华力预组合和共价键合在 DR-MoS₂ 的基面上进行位点特异性修饰。这种 Pd ND/DR-MoS₂ 异质结构具有出色的 Pt 相似 HER 特性, 起始电位为 40 mV, Tafel 斜率为 41 mV·dec⁻¹, 坚固耐用。这些结果证明了通过层状金属纳米结构的新型改性策略, 用于设计优异的基于层状过渡金属二硫化物 HER 催化剂

Panyong Kuang 等^[71]通过采用原位化学气相沉积 (CVD) 工艺, 制备了一种双金属 (Ni 和 Mo) 硫化物基混合纳米线 (NiS₂/MoS₂ HNW), 它由 NiS₂ 纳米粒子和 MoS₂ 纳米片组成, 结果显示它是具有一种合理的形态设计和协同杂合面的集体效应, 它们可以同时形成多孔和一维 (1D) 结构, 是一种在宽 pH 范围内用于析氢反应 (HER) 的有效电催化剂。NiS₂/MoS₂ HNW 表现出 pH-通用有效的电催化 HER 性能, 这与最近报道的最先进的基于硫化物的 HER 电催化剂相当。密度泛函理论 (DFT) 表明, MoS₂ 和 NiS₂ 之间建立的异质界面促进 H₂O 的解离和 H 和 OH 的化学吸附, 从而改善了在宽 pH 范围内的 HER 活性。这项工作可以为在宽 pH 范围内设计和制造廉价且高性能的 HER 电催化剂铺平道路。

Dai 等^[72]提出了一种通过简易沉积 - 沉淀法和随后的退火工艺的可扩展策略, 以制造不同的金属掺杂 (Fe, Co, Ni) 钼硫化物, 以催化用于制氢的水分解。结果表明, HER 活性受 M-S-Mo 硫化物中心内金属 M 的性质控制, 位于 M-MoS_x 的 MoS₂ 样层状结构中。CoMoS-2-C 中 CoMoS 相的形成显着提高了 HER 性能, 起始电位为 90 mV, Tafel 斜率为 50 mV·dec⁻¹, 以及 10000 次循环的优异稳定性。CoMoS-2-C 中优异的 HER 性能归因于 CoMoS 相的形成, 其提供结构和电子益处的协同调节, 丰富缺陷的存在, 以及活性位点的平衡和电子传导性, 有效地降低了电荷转移阻抗并协同地增加了 MoS₂ 和 Co 之间的结构和电子调制, 以及高活性表面积。由于其易于合成, 低成本和高活性, 共掺杂的 MoS₂ 催化剂有可能成为有前景的电化学水分解的 HER 催化剂。

1.5 过渡金属掺杂二硫化钼概述

目前, 通过理论和实验结果可以证明, 金属原子的掺杂可以活化二硫化钼的惰性基面, 改善其边缘活性, 进而提高 HER 性能。

1.5.1 贵金属元素掺杂

Deng 等^[66]实现了单原子 Pt 掺杂的二硫化钼的合成，Pt 部分取代 MoS₂ 中的 Mo 原子，调节与 Pt 原子相邻的面内 S 位点的氢吸附行为，产生更多活性位点，其中 Pt 的负载量达到了 1.7 wt%。DFT 计算表明 Pt 掺杂的 MoS₂ 具有最高的交换电流密度和接近于 0 的氢吸附自由能。

Wang 等^[73]设计和开发了在 pH-通用条件下应用于 HER 的第一种单原子 Ru 基催化剂。该无粘合剂催化剂由固定在由碳布（Ru-MoS₂/CC，Ru-MoS₂ 中的 Ru 含量为 0.37 wt%）负载的 MoS₂ 纳米片列表面的单个 Ru 原子组成。富含分散的单个 Ru 原子具有高度催化活性，MoS₂ 阵列支持的 3D 多孔结构为活性位点提供了更多的机会，并作为协同催化的助催化剂，同时提高了该阵列催化剂的电导率。值得注意的是，与 MoS₂/CC 相比，Ru-MoS₂/CC 具有极强的催化活性，并具有良好的长期稳定性。密度泛函理论计算表明，改进的催化活性源于 MoS₂ 与单原子 Ru 之间的协同作用。该发现具有加速工业中单个 Ru 原子的大规模无粘合剂应用的巨大潜力。

Luo 等^[74]使用一种自发的界面氧化还原技术，在二硫化钼中掺杂低含量的 Pd 原子，通过化学方法活化二硫化钼的基面。金属 Pd 取代了 Mo 位点，与硫原子以 4.3 的配位数共价结合，引入硫空位，同时使二硫化钼晶相由 2H 相转化为 1T 相，对析氢反应表现出高活性。理论计算证明了，Pd 位点周围的硫原子具有低的氢吸附自由能。另外，Pd 掺杂的二硫化钼具有比原始二硫化钼更高的稳定性。这种通过金属掺杂实现表面活化的技术，为调节二硫化钼的催化性能提供了可能性。

Wu 等^[75]通过一种简单的一步水热法成功地将单原子 Pt 引入超薄金属相二硫化钼中。对催化剂进行表征后发现，掺杂的 Pt 原子嵌入了二硫化钼纳米片的表面，并与硫原子成键。同时，通过界面工程掺杂的 Pt 单原子能够捕获电解液中的 H⁺，是理想的 HER 活性位点。与纯粹的 1T' MoS₂ 和 2H MoS₂ 相比，Pt-1T' MoS₂ 催化剂在酸性介质中，HER 性能提高，并且具有很高的稳定性，这可以归因于单原子的配位效应。这种利用单原子铆接来设计多个活性位点的方法有希望进一步促进杂化催化剂的实现。

1.5.2 非贵金属元素掺杂

Zhang 等^[76]通过将孤立的 Ni 原子修饰到负载在多通道碳纳米纤维上的分层 MoS₂ 纳米片基面上以提高氢析出活性来证明。X 射线吸收精细结构研究和密度泛函理论（DFT）计算表明，用孤立的 Ni 原子修饰的 MoS₂ 表面显示出高度强化的 H 结合能力。

得益于独特的管状结构和基面调制，新开发的 MoS_2 催化剂具有出色的析氢活性和稳定性。

Dai 等^[72]通过沉积-沉淀方法在炭黑上生长 Co 掺杂的 MoS_2 ， CoMoS 相的形成显著提高了 HER 性能，电化学测试稳定性也较好。优良的 HER 活性源于 MoS_2 和 Co 离子之间的协同结构和电子调节，活性边缘位点中的丰富缺陷，以及活性位点处良好的电子传导性。

Xiong 等^{[77],[78]}报道了通过 Co 的共价掺杂来诱导 MoS_2 纳米片的全水解性能。实验和理论计算结果表明， MoS_2 中合适的 Co 掺杂量可以有效地调节其电子结构，从而提高 MoS_2 的固有电导率和降低氢吸附自由能，同时为 OER 提供催化活性位点，具有全水分解产氢的巨大潜力。

Zhang 等^[79]提出了一种理论和实验相结合的方法，将 Ni 原子掺入 MoS_2 纳米片中来设计水解离位点，从而改善 MoS_2 电催化剂的缓慢 HER 动力学。通过一锅水热的方法，在碳布上制备化学组成为 $\text{Ni}_{0.13}\text{Mo}_{0.87}\text{S}_2$ 的 Ni- MoS_2 纳米片，其中 Ni 的负载量达到了 0.13 wt%，在 1M KOH 水溶液中表现出优异的电化学 HER 活性。DFT 计算表明，初始水解离过程（Volmer 步骤）的高能垒和 MoS_2 表面形成的 -OH 的强吸附是造成碱性溶液中 HER 动力学缓慢的原因。引入的 Ni 位点可以有效地降低 Volmer 反应的动能壁垒，并促进 -OH 中间体的形成和脱附。

Wang 等^[80]在 MoS_2 上装饰单个 Ni 原子可以增加碱性和酸性条件下的 HER 活性。实验和理论结果表明，单个 Ni 原子改性剂倾向于在 S-边缘位置和 MoS_2 的 H-基底位置中的单一分散，导致 H 原子在其相邻 S 原子上的吸附行为的有利变化，并且随后是 HER 活动。因此，单 Ni 原子装饰的 MoS_2 (NiSA-MoS_2) 分别在 1M KOH 和 0.5 M H_2SO_4 的 98 mV 和 110 mV 的过电势下实现 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的阴极电流密度。在酸性和碱性条件下，Ni 单原子在 NiSA-MoS_2 中的分散不受 2000 次循环的影响。这种单原子装饰方法为设计用于能量转换和储存的活性电催化剂提供了一种简便且有前景的途径。

Luo 等^[81]利用像差校正扫描透射电子显微镜 (STEM) 对一锅水热法合成的 Ni- MoS_2 的结构进行原子尺度表征，发现镍掺杂剂占据了二硫化钼中的 Mo 晶格位。Ni 和 S 之间的强相互作用激发了二硫化钼催化惰性的基面发生明显的晶格畸变和电子结构改性，从而协同促进了质子的吸附和还原动力学，增强了二硫化钼在酸性和碱性电解液中的 HER

性能。这一发现为改变二维过渡金属硫化物的化学性质和开发高效的非贵金属催化剂提供了启示。

综上所述，目前对二硫化钼析氢性能的研究依旧集中于提高其内在活性，增加活性位点的数量，而金属元素掺杂的二硫化钼不仅可以提高基面和边缘活性位点活性，增加活性位点数量，同时由于硫空位对金属的锚定作用， MoS_2 可以作为使金属原子在催化剂上高度分散的载体。重要的是金属在 MoS_2 上的高度分散，既降低了金属的用量，提高了金属利用率，又可以在酸性条件下具有很好的稳定性。但目前金属原子掺杂的二硫化钼活性不及 Pt/C 催化剂。因此研究如何高效地利用二硫化钼上的负载的金属原子，增加活性位点的数量及活性位点的内在活性将会对其 HER 性能的提高产生深远的影响。

1.6 本文的研究目的及研究内容

通过上述的文献调研发现，金属元素掺杂二硫化钼不仅可以活化基面，提高边缘位点的活性，增加活性位点数量，同时 MoS_2 可以作为使金属原子在催化剂上高度分散的载体。二硫化钼与其他材料复合可以极大地提高析氢性能。重要的是金属在 MoS_2 上的高度分散，可以降低金属的用量，提高金属利用率。但目前金属原子掺杂的二硫化钼活性不及 Pt/C 催化剂。因此本文希望通过利用过渡金属原子在 MoS_2 中的掺杂以及将 MoS_2 与过渡金属氮掺杂碳复合，制备具有高催化性能的电析氢反应催化剂。

本论文的主要研究内容有：

(1) CoNC-MoS_2 复合材料的制备与表征

以 CoCl_2 和 MoCl_5 作为钴源和钼源，以甲酰胺为溶剂，在不同的 Co:Mo 摩尔比下，通过简单的溶剂热反应得到 CoMoNC 前驱体，进而将该前驱体在石英管式炉中，以升华硫为硫源，在氮气气氛下进行高温气相硫化反应，得到不同 Co 掺杂量的 CoNC-MoS_2 。对合成的样品进行结构和形貌表征，并考察不同 Co 掺杂量对材料在酸性和碱性介质中的电化学析氢性能的影响。

(2) 过渡金属氮碳- MoS_2 复合材料的制备与表征

分别以过渡金属盐 (FeCl_3 、 CuCl_2 、 NiCl_2 和 MnCl_2) 作为过渡金属 (M) 源，以 MoCl_5 作为钼源，以甲酰胺为溶剂，在一定的 M:Mo 的摩尔比下，通过简单的溶剂热反应得到 MMoNC 前驱体，进而将该前驱体在石英管式炉中，以升华硫为硫源，在氮气气

氛下进行高温气相硫化反应，得到不同过渡金属掺杂的 MNC-MoS₂。对合成的样品进行结构和形貌表征，并考察不同过渡金属掺杂对材料的电化学析氢性能的影响。

(3) Co 掺杂 MoS₂ 材料的制备与表征

以 CoCl₂ 和 MoCl₅ 作为钴源和钼源，以甲酰胺为溶剂，依次经过溶剂热反应及马弗炉焙烧，得到含钴的氧化钼中间体，然后以硫脲为硫源，通过水热硫化的方法进一步得到钴掺杂的二硫化钼材料。对合成材料进行结构和形貌表征，并考察不同 Co 添加量对材料电化学析氢性能的影响。

第二章 实验试剂、仪器及表征方法

2.1 实验试剂及实验仪器

2.1.1 实验试剂

本研究所用的主要化学试剂如表 2-1 所示

表 2-1 实验所需主要化学试剂

Table 2-1 The main chemical reagents needed for the experiment

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
氯化钼	MoCl ₅	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
氯化钴	CoCl ₂	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
氯化镍	NiCl ₂	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
氯化铁	FeCl ₃	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
氯化铜	CuCl ₂	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
氯化锰	MnCl ₂	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
升华硫	S	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲酰胺	CH ₃ NO	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氢氧化钾	KOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	98.3%	国药集团化学试剂有限公司
硫脲	CH ₄ N ₂ S	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
铂炭催化剂	Pt/C	商用	阿拉丁试剂有限公司
导电炭黑	C		先丰纳米材料科技有限公司
Nafion 试剂		5%	上海麦克林生化科技有限公司

2.1.2 实验仪器

实验所用的主要仪器设备如表 2-2 所示

表 2-2 实验所用的主要仪器设备

Table 2-2 The main equipment used in the experiment

仪器名称	规格型号	生产厂家
分析天平	AUW220D	SHIMADZU 有限公司
磁力搅拌器	JJ-1	金坛市富华仪器有限公司
超声清洗机	JP-020	洁盟清洗设备有限公司
聚四氟乙烯高压反应釜	50ml	北京星德仪器设备有限公司
对位聚苯高压反应釜	50mL	北京星德仪器设备有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9075A	上海一恒科学仪器有限公司
管式电阻炉	SK-1200	天津市中环实验电炉有限公司
离心机	TDZ5-WS	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海博讯实业有限公司
程序升温马弗炉	LE140K1BN	德国 Nabertherm 公司
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器有限公司
氢气发生器	SPH-500	北京中惠普分析技术研究所

2.2 材料表征方法

本文对合成的二硫化钼基催化剂进行的结构和形貌表征方法主要包括: X 射线衍射 (XRD) 分析、扫描电子显微镜 (SEM) 分析、透射电子显微镜 (TEM) 分析、X 射线光电子能谱 (XPS) 分析、拉曼散射光谱分析等。

2.2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

X 射线衍射分析是通过将样品进行 X 射线照射, 得到 X 射线衍射光谱, 根据特征峰的强度和位置, 利用布拉格公式, 分析并获得合成样品的晶体组分和结构信息。本论文中所有材料的 XRD 分析均使用荷兰帕纳科锐影 X 射线衍射仪, 测试条件为 Cu 靶辐射源、扫描范围为 $5^{\circ}\sim 75^{\circ}$ 。

2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

扫描电子显微镜是通过电子束与样品相互作用, 产生的二次电子信号成像, 来观察

样品的表面形态，可直接观察试样表面的形貌特征，包括材料的尺寸、表面结构等。本论文中所有材料的 SEM 分析均使用日本日立 S-4800 型号的扫描电子显微镜，工作电压为 200 kV。

2.2.3 透射电子显微镜（TEM）分析

透射电子显微镜是通过电子与样品中的原子碰撞，发生散射现象，由于样品的密度、厚度不同，形成的影像明暗不同。透射电子显微镜的分辨率可以达到 0.1~0.2 nm。使用透射电镜可以观察样品的精细结构，高分辨的透射电镜可以观察到晶面间距。本论文中所有材料的 TEM 分析均使用 JEOL 公司的 JEM-2100U 高分辨透射电镜。

2.2.4 X 射线光电子能谱（XPS）分析

X 射线光电子能谱是利用 X 射线去辐射样品，使样品中的原子或分子激发出光电子。通过测量光电子的能量，获得样品中的元素组成、含量及化学价态等信息。本论文中所有材料的 XPS 分析均使用 Thermo Electron ESCALAB 250Xi 型号的 X 射线光电子能谱仪，Al 靶辐射源。

2.2.5 拉曼散射光谱分析

拉曼散射光谱是利用材料对某种频率的入射光的非弹性散射，分析散射光信号，可以得到分子振动能级与转动能级结构信息，进而研究分子的结构特征。本论文中所有材料的 Raman 分析均使用 LabRAM Aramis, HORIBA Jobin Yvon 型号。

2.3 电化学性能测试方法

本论文中使用电化学工作站（CHI760e）和旋转圆盘电极，在三电极体系中进行样品的电解水析氢活性和稳定性测试。测试中使用的电解质分别为 1.0 M KOH 和 0.5 M H₂SO₄ 溶液。在电化学测试前，电解质溶液中均通入氢气，且测试过程中保持氢气的通入，以保证电解质溶液中氢气达到饱和状态。在三电极体系中，工作电极使用的是玻碳电极（直径 5 mm，面积 0.196 cm²），使用前需对其进行抛光、打磨、清洗、晾干后使用；对电极使用的是石墨棒电极（直径 6 mm）；参比电极使用的是饱和甘汞电极（SCE）和饱和 Ag/AgCl 电极，分别用于碱性和酸性电解质中电位的测量。本文中所有电位值均通过 $E(\text{RHE})=E(\text{SCE})+0.241+0.059\text{pH}$ 或 $E(\text{RHE})=E(\text{Ag}/\text{AgCl})+0.197+0.059\text{pH}$ 转化为标

准氢电极电位 $E(\text{RHE})$ 。

2.3.1 工作电极的制备

催化剂 ink 的制备如下：取 5 mg 催化剂和 1 mg 导电炭黑，量取 500 μL 水和乙醇的混合溶液（体积比 2:3），量取 10 μL 5 wt% Nafion 溶液，然后放入超声清洗机中超声 30 分钟以上，得到分散良好的催化剂 ink。

使用 10 μL 移液枪移取 5.7 μL 催化剂 ink 滴涂到玻碳电极上，催化剂负载量约为 $0.285 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，干燥后进行电化学测试。

2.3.2 电化学析氢性能测试

(1) 线性扫描伏安法 (LSV)

线性扫描伏安法是在电极电压发生线性变化时，测试该电极电流在电化学反应过程中随电压变化曲线的方法。当工作电极电位在一定的线性变化速率（扫速）下发生变化时，通过测试反应过程中工作电极电流随电压变化的曲线，得到电极的稳态极化曲线，即 LSV 曲线，来表征样品在电化学析氢过程中的起始电位和电流密度等活性指标。本论文中在碱性电解液（1.0 M KOH）中，线性扫描范围为 $-0.8 \text{ V} \sim -1.6 \text{ V}$ （相对于饱和甘汞电极 SCE），在酸性电解液（0.5 M H_2SO_4 ）中，线性扫描范围为 $0 \text{ V} \sim -0.8 \text{ V}$ （相对于饱和 Ag/AgCl 电极），线性扫描速度均为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(2) 循环伏安法 (CV)

循环伏安法是通过控制电极电势，以三角波形式反复扫描，使电极上交替发生氧化还原反应。根据曲线形状用于测定电极活性面积、交换电流密度等电极过程动力学参数。本文中所有样品进行线性极化曲线测试前，均进行多次循环伏安扫描，以对电极材料进行活化。

(3) 塔菲尔曲线

塔菲尔曲线反映的是稳态电流密度和过电位间的关系。塔菲尔曲线的线性部分符合塔菲尔方程 $\eta = a + b \log j$ ，其中 b 代表塔菲尔斜率。塔菲尔斜率反映了电解水析氢过程中的机理，塔菲尔斜率越小，电催化性能越好。本文中对电极过电位和稳态电流密度的对数作图，并取明显的线性区间进行拟合，得到的直线斜率即为 Tafel 斜率。

(4) 交流阻抗法 (EIS)

电化学阻抗谱是给电化学系统，施加一个频率不同的、小振幅、交流正弦电势波扰动信号，测量交流电势与电流信号的比值，即系统的阻抗，从而分析系统的电化学性质。本论文中交流阻抗谱的频率测量范围在 10^{-2} Hz~ 10^5 Hz 之间，振幅为 5 mV。

(5) 电化学活性表面积 (ESCA)

电化学活性表面积可以通过非法拉第双电层电容 (Cdl) 来进行估算。在 0~0.2 V vs. RHE 的电压窗口，确保在此电压窗口中没有法拉第电流，在不同的扫速 (20、40、60、80、100、120 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下记录 CV 曲线，然后取 0.12 V 电位上的电流密度差 $\Delta j = (j_a - j_c)$ ，绘制 Δj 与扫描速率的线性曲线，该直线的斜率即 2 倍的 Cdl。样品的电化学活性表面积与 Cdl 成正比。

(6) 稳定性测试

本文中样品稳定性测试采用计时电流法测量，测量电流密度随时间的变化，测试时间为 10000 s。

第三章 CoNC-MoS₂ 复合材料的制备及其电化学析氢性能研究

3.1 引言

目前,最有效的电解水析氢催化剂仍是基于贵金属的催化剂,由于贵金属的稀缺性、高成本、低稳定性,限制了其大规模工业化应用,因此,开发具有高活性、低成本、高稳定性的 HER 催化剂对氢经济具有重要意义。在众多非贵金属催化剂中,二硫化钼具有二维层状结构,能够提供高度暴露的边缘位置和大的表面积,同时具有适当的氢吸附自由能,有望成为铂等贵金属催化剂的替代物。但二硫化钼作为一种半导体材料,导电性差,且活性位点不足,因此需要对其进行结构上的优化以提高电化学析氢性能。研究发现,在二硫化钼中进行杂原子的掺杂可改变周围原子的电子结构,活化惰性基面,提高边缘活性;通过二硫化钼与高导电性的纳米材料(如氮掺杂碳纳米纤维等)复合可提高材料导电性等。这些工作对提高二硫化钼的催化活性做出了很大的贡献,同时也证实金属原子掺杂和碳基复合二硫化钼材料能够有效地提高二硫化钼的析氢反应性能。

本章以 CoCl₂ 和 MoCl₅ 作为原料,以甲酰胺为溶剂,以升华硫为硫源,通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法原位合成了 CoNC-MoS₂ 复合材料,对样品采用 XRD、TEM、XPS、Raman 等表征方法进行形貌结构表征,并对样品进行电化学析氢反应性能测试。结果表明,CoNC 与二硫化钼间具有强烈的相互作用,CoNC 的存在不仅诱导二硫化钼发生畸变,影响二硫化钼的电子结构,而且减少了二硫化钼的团聚,提高了样品的导电性。同时,二硫化钼可减少 Co 的聚集,影响 Co 的电子结构。金属 Co 在材料中呈原子级分散状态,暴露了更多活性位点,增大金属利用率,进而提高了样品的析氢效率。调节原料中钴和钼的摩尔比 (Co:Mo=2:8、3:7、4:6、5:5) 对材料的结构和性能进行优化,当原料中钴和钼的摩尔比为 4:6 时,Co_{4/6}NC-MoS₂ 样品在碱性和酸性介质中均具有较低的析氢过电位,较大的电化学活性表面积,较小的电荷转移电阻,析氢性能最好。

3.2 CoNC-MoS₂ 复合材料的制备

称取一定量的无水 CoCl₂ 和无水 MoCl₅ 依次加入 30 mL 甲酰胺中(其中 CoCl₂ 在甲酰胺中的浓度为 0.02 mol·L⁻¹, MoCl₅ 在甲酰胺中的浓度为 0.03 mol·L⁻¹,即 Co:Mo 摩尔

比为 4:6), 超声溶解 30 分钟以上。将该混合溶液转移到 50 mL 反应釜中, 加热到 180 °C 反应 12 h 后, 自然冷却至室温, 将产物用去离子水离心、洗涤 3 次, 用无水乙醇离心、洗涤 1 次, 在 80 °C 下干燥, 得到 CoMoNC 前驱体。在溶剂热反应过程中, 甲酰胺作为碳源和氮源, 在金属阳离子的作用下发生缩合和碳化, 高氮含量配体位点可以有效螯合金属阳离子, 从而获得金属氮掺杂碳前驱体^[82]。称取 0.1 g 干燥后的产物和 1.0 g 升华硫分别装入两个瓷舟中, 置于管式炉石英管中, 两瓷舟相距约 10 cm, 升华硫放置在气流方向上部, 在管式炉中通入氮气, 30 分钟后升温至 600 °C, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 加热 1 h 后, 自然冷却至室温, 所得产物命名为 Co_{4/6}NC-MoS₂。调节原料中钴和钼的摩尔比, 在其他反应条件不变的情况下, 合成不同 Co 掺杂量的 CoNC-MoS₂ 对比样品, 分别命名为 NC-MoS₂ (即不加入 CoCl₂)、Co_{2/8}NC-MoS₂、Co_{3/7}NC-MoS₂、Co_{5/5}NC-MoS₂, 以及在不加入 MoCl₅ 的条件下合成 CoNC-sulfurated 样品。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 CoNC-MoS₂ 复合材料的结构及形貌表征

图 3-1 为 CoNC-MoS₂ 材料的 XRD 图, 从图中可以看出, 材料在衍射角为 13.9°、33.2°、39.3°和 58.9°处出现衍射峰, 通过与 2H-MoS₂ 标准图谱 (PDF#37-1492) 对比, 分别对应于二硫化钼的 (002)、(101)、(103) 和 (110) 晶面, 表明制备的样品为 2H 相的 MoS₂。(002) 晶面对应的衍射峰半峰宽较大, 表明在氮掺杂碳的存在下, 二硫化钼层间堆叠程度不高, 能够提供更大的比表面积。同时不同 Co 加入量的 CoNC-MoS₂ 样品的 XRD 图谱与不加入 Co 的 NC-MoS₂ 样品相比, 具有相同的衍射峰, 都只存在与二硫化钼对应的衍射峰, 且没有出现与钴有关的化合物晶体衍射峰, 这说明钴在样品中未发生明显聚集成相, 呈现原子级高分散状态。

当前驱体中不加入 MoCl₅ 时, 将 CoCl₂ 与甲酰胺的混合溶液进行溶剂热反应后的产物分别在加入升华硫和不加入升华硫的条件下, 在石英管式炉中, 氮气气氛下加热到 600 °C, 焙烧 1 h, 产物的 XRD 图谱如图 3-2 所示。从图中可以看出, 在没有 Mo 前驱体存在的条件下, 单纯的 CoNC 前体高温焙烧后会形成单质 Co (PDF#05-0727) 和 Co₂C (PDF#50-1371) 的晶相, 高温硫化后会形成 CoS_{1.097} (PDF#19-0366) 的晶相, 这一结果与图 3-1 对比, 可以说明 MoS₂ 的存在可以起到隔离 Co 的作用, 减少 Co 的聚集, 从

而使 Co 在样品中呈现高分散的状态。

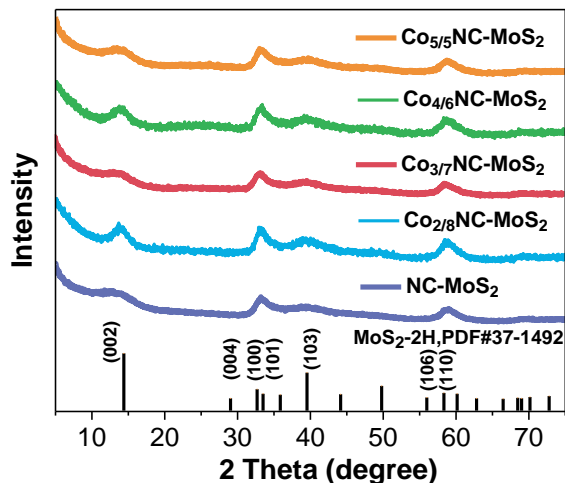


图 3-1 不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS₂ 复合材料 XRD 图谱

Figure 3-1 XRD patterns of CoNC-MoS₂ composites synthesized with different Co:Mo molar ratios

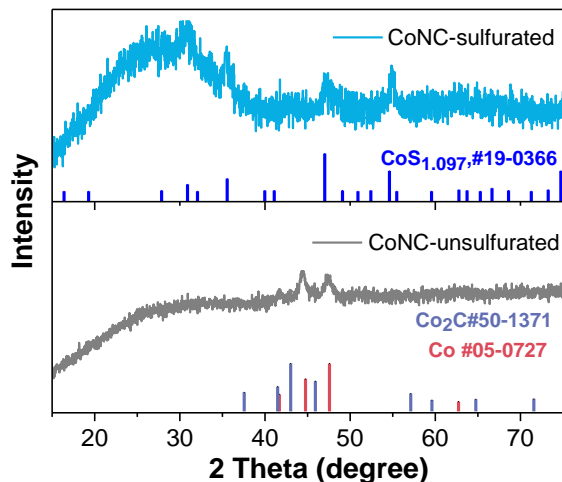


图 3-2 CoNC 先驱体加硫焙烧和不加硫焙烧后样品的 XRD 图谱

Figure 3-2 XRD patterns of samples of CoNC precursors after sulfur and non-sulfur roasting

从图 3-3 (a) 中可以看出样品中具有明显的二硫化钼层状结构且部分晶格不完整，说明了 CoNC 可能与 MoS₂ 发生了相互掺杂，影响了二硫化钼的结构。从图 b 中可以看出晶格层间间距约为 0.65 nm，对应于二硫化钼的 (002) 晶面，进一步确定了产物中存在 2H 相二硫化钼。TEM 图中没有发现其他明显的聚集相，说明金属 Co 未参与成相，

分布比较均匀，CoNC 的存在减少了二硫化钼的团聚，降低了颗粒尺寸。结合 XRD 表征结果，可以推测 Mo、Co 对 N、S 的亲合力不同，在高温硫化过程中，Mo 对 S 的亲合力更强，更易转变为二硫化钼，且生成的二硫化钼起到了隔离 Co 的作用，使得 Co 在产物中呈分散状态。图 c 为 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品的选区电子衍射图，从电子衍射花样中测得各系列衍射环半径，求出对应的晶面间距大小，分别为 0.30 nm、0.26 nm、0.17 nm，通过与标准卡片（PDF#37-1492）对比，各衍射环分别对应于 2H-MoS₂ 的（004）、（101）、（106）晶面，进一步证实了合成样品中二硫化钼的存在。

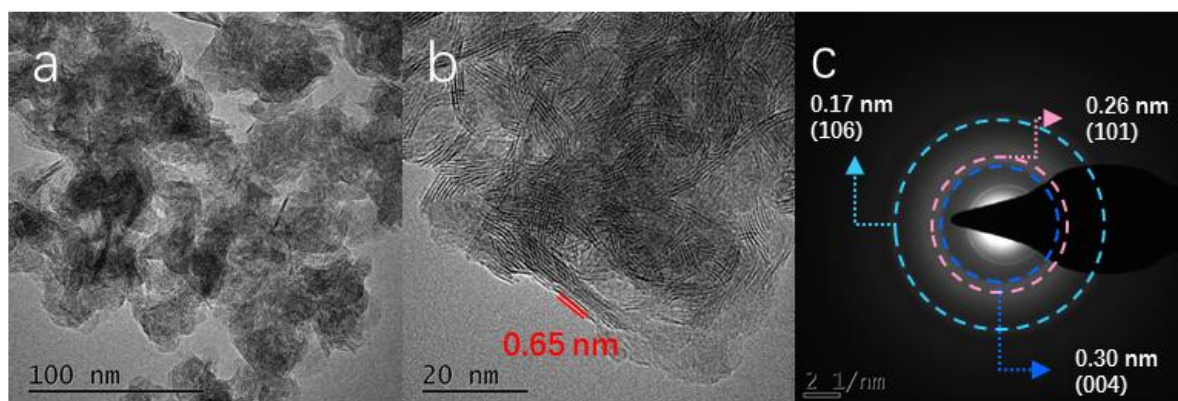


图 3-3 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ (a) TEM 图、(b) 高分辨 TEM 图、(c) 选区电子衍射图

Figure 3-3 (a) TEM image, (b) high-resolution TEM image, (c) selected area electron diffraction pattern of $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$

图 3-4 中显示了不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS₂ 样品的 TEM 和高分辨 TEM 图，从图中可以看出，其他 Co 掺杂量的 CoNC-MoS₂ 样品与 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品的形貌相似，均具有明显的层状结构。在图 3-4 b,d,f 中均可以观察到晶格条纹间距为 0.65nm，与二硫化钼的（002）晶面对应，确定了样品中 2H 相二硫化钼的存在。而且，改变 Co 的加入量，样品中并未出现明显的颗粒聚集，说明二硫化钼的堆叠程度不高，且 Co 在所有样品中都分散得比较均匀，与 XRD 的分析结果一致。

图 3-5 (a-h) 为 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品的能量色散（EDS）元素映射图，从图中可以看出，元素 Mo、S、Co、C、N 在样品中均匀分布，且元素 Co 未发生聚集，元素 Co、N、C 均匀分布在二硫化钼上，说明了 CoNC 和 MoS₂ 材料彼此紧密复合，证实了 CoNC-MoS₂ 复合材料的成功合成。

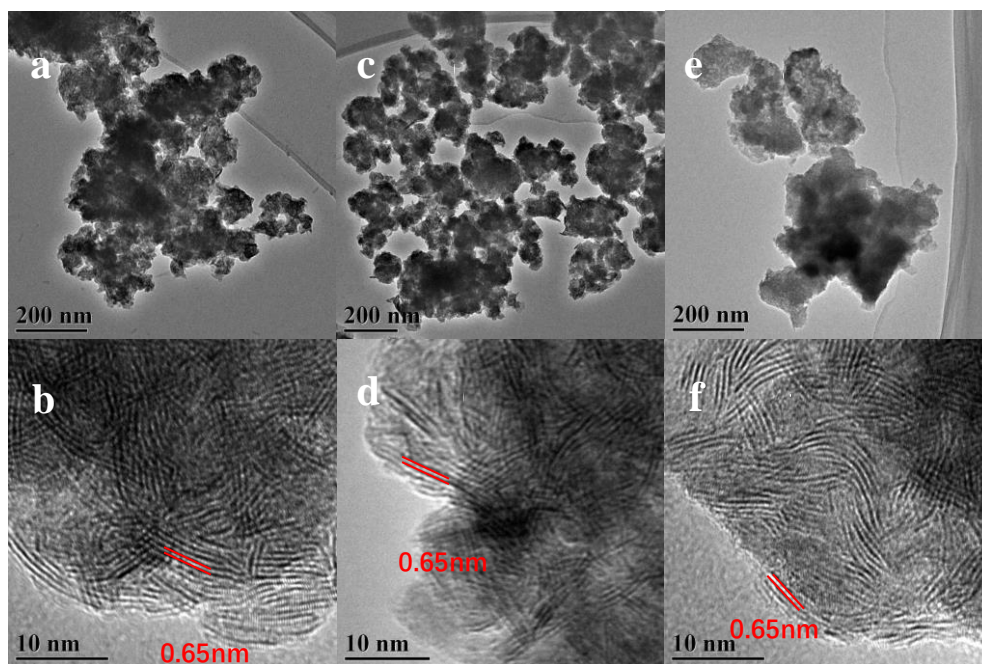


图 3-4 Co_{2/8}NC-MoS₂ (a, b)、Co_{3/7}NC-MoS₂ (c, d)、Co_{5/5}NC-MoS₂ (e, f) 的 TEM 和高分辨 TEM 图

Figure 3-4 TEM and high-resolution TEM images of Co_{2/8}NC-MoS₂ (a, b), Co_{3/7}NC-MoS₂ (c, d), Co_{5/5}NC-MoS₂ (e, f)

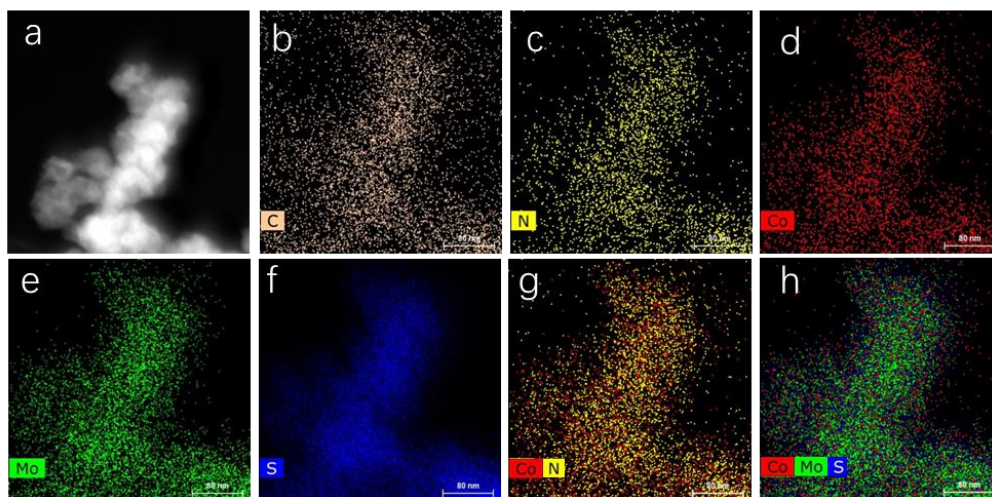


图 3-5 Co_{4/6}NC-MoS₂ 的 EDS 元素映射图

Figure 3-5 EDS element mapping of Co_{4/6}NC-MoS₂

采用拉曼 (Raman) 光谱进一步对 CoNC-MoS₂ 样品的结构进行分析。一般情况下, 2H-MoS₂ 具有两个典型的 Raman 谱峰, 即 Mo-S 原子的面内振动模式 E_{12g} 峰和 S 原子的面外振动模式 A_{1g} 峰^[11], 相对强度较高的 A_{1g} 模式可以表征垂直排列的二硫化钼纳米

片的边缘终端结构。如图 3-6 所示，不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS₂ 及 NC-MoS₂ 材料的 Raman 光谱具有相似性，与单纯的 MoS₂ 拉曼谱图对比发现，位于 382 cm⁻¹ 处的特征峰属于面内振动 E_{2g}¹，但对于 MoS₂ 面外振动模式 A_{1g} (408 cm⁻¹)，图中没有可对应的特征峰，这可能是由于在高温焙烧过程中，生成的二硫化钼表面被氮掺杂碳包覆，导致暴露出的二硫化钼边缘结构较少。除此之外，在 100~350 cm⁻¹ 之间出现了一系列特征峰 (130、153、199、218、240、287、340 cm⁻¹)，可归因于二硫化钼结构的畸变^{[83],[84]}，这说明材料中 CoNC 或 NC 与 MoS₂ 具有很强烈的相互作用，进而影响了二硫化钼的内部结构。另外，在 664 cm⁻¹、820 cm⁻¹、932 cm⁻¹、956 cm⁻¹、993 cm⁻¹ 处的拉曼谱峰可归因于金属钼的氧化物 (MoO_x)^[85]，其中 664 cm⁻¹、820 cm⁻¹、993 cm⁻¹ 为 MoO₃ 的拉曼特征峰^{[86],[87]}，这可能是由于材料在测试过程中受到了高强度的激光照射^[88]，或是样品在空气中放置时，被氧气氧化。

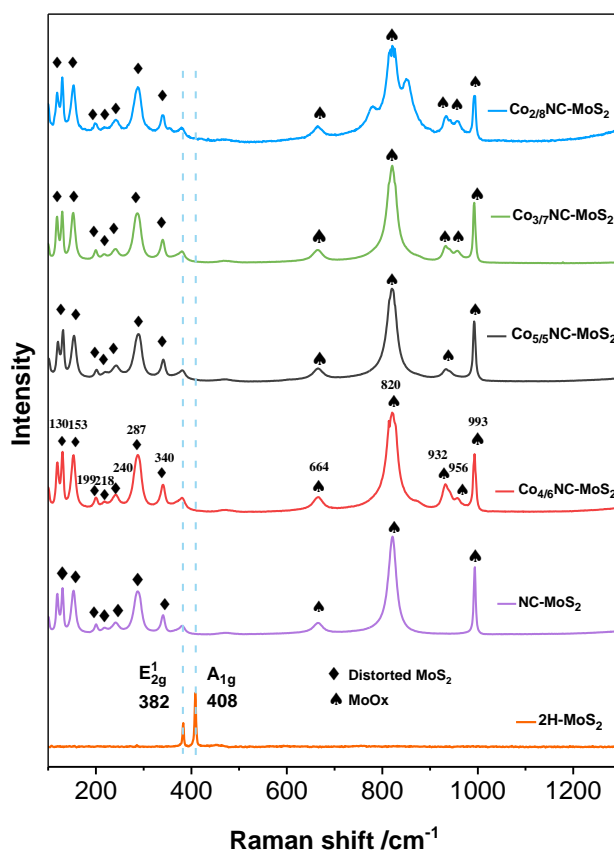


图 3-6 不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS₂ 催化剂 Raman 图谱

Figure 3-6 Raman spectra of CoNC-MoS₂ catalysts synthesized with different Co:Mo molar ratios

从图 3-7 中可以看出 CoNC-MoS₂ 和 NC-MoS₂ 样品，在大约 1355 cm⁻¹ 和 1604 cm⁻¹

处有两个宽峰，分别对应于石墨化碳的 D 带和 G 带特征峰，碳组分来自于甲酰胺高温聚合碳化后形成的无定型碳，这说明在硫化温度（600 °C）下，样品中碳组分转化为石墨化碳，有利于提高材料导电性。

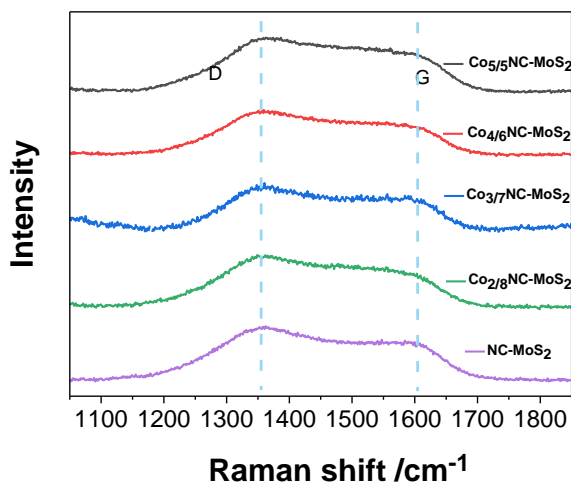


图 3-7 不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS₂ 催化剂 D 带、G 带 Raman 图谱

Figure 3-7 Raman spectra of D-band and G-band of CoNC-MoS₂ catalysts with different molar ratios

为了进一步证明 CoNC-MoS₂ 材料中 Co 元素的存在,以及材料中其他元素组成和化学态,通过测试高分辨的 XPS 数据进行分析。图 3-8(a)显示了 Co_{4/6}NC-MoS₂、NC-MoS₂ 和 CoNC-sulfurated 样品的 XPS 全谱,证明了 Co_{4/6}NC-MoS₂ 样品中含有 Co、Mo、N、C、S、O 元素。图 3-8 (b) 为 C 1s 的 XPS 谱图,可以拟合为 3 个特征峰,分别位于 284.6 eV (C-C)、285.4 eV (C-N) 和 286.6 eV (C-O), C-N 键的存在证实了氮掺杂碳的存在。图 3-8 (c) 为 N 1s 的 XPS 谱图,在结合能为 398.8 eV、400.0 eV、401.5 eV 处的特征峰,分别对应于吡啶-N、吡咯-N、石墨化-N,其中吡啶-N 和石墨化-N 占主要部分,且与不掺杂 Co 的 NC-MoS₂ 以及没有二硫化钼存在的 CoNC-sulfurated 样品相比,Co_{4/6}NC-MoS₂ 中 N 1s 峰位置向高结合能方向偏移。Mo 3d 和 S 2s 的 XPS 图谱如图 3-8 (d) 所示,可以观察到 5 个特征峰,其中 226.7 eV 处的峰归属于 S 2s,结合能位于 229.5 eV 和 232.6 eV 处的峰对应于 Mo⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Mo⁴⁺ 3d_{3/2},另外一组位于 233.4 eV 和 236.3 eV 处的峰对应于 Mo⁶⁺ 3d_{5/2} 和 Mo⁶⁺ 3d_{3/2},说明有部分的 Mo⁴⁺ 被氧化为 Mo⁶⁺。与 NC-MoS₂ 样品相比,Co 掺杂的 Co_{4/6}NC-MoS₂ 样品 Mo 3d 峰向高结合能方向移动。在图 3-8 (e)

中, $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品的 $\text{Co } 2p$ 轨道峰可以拟合为 3 个特征峰, 分别位于 779.2 eV、781.5 eV 和 785.9 eV, 对应于 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 以及卫星峰, 说明样品中 Co 元素以 Co^{3+} 和 Co^{2+} 同时存在。而没有二硫化钼存在的 CoNC-sulfurated 样品的 $\text{Co } 2p$ XPS 图中, 没有出现 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 的特征峰。在图 3-8 (f) 中, 对 $\text{S } 2p$ 轨道的 XPS 图谱分析发现, CoNC-sulfurated 样品中, 在结合能为 162.2 eV、163.9 eV 处的特征峰, 可以归属于 Co-S 键中的 $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ 和 $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ 。相比而言, $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 和 NC-MoS_2 样品的 $\text{S } 2p$ 轨道峰 162.4 eV、163.5 eV 分别对应于 Mo-S 键中的 $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ 和 $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ 。通过以上 XPS 结果分析, 可以发现 CoNC-MoS_2 材料中, 由于二硫化钼的存在, Co 元素具有 Co^{2+} 和 Co^{3+} 两种价态, 样品中不存在 Co-S 键, 掺杂的 Co 可以影响二硫化钼和 N 元素的电子结构, 证明了 CoNC 与二硫化钼之间存在强烈的相互作用, 也间接证明了 CoNC-MoS_2 复合材料的成功制备。

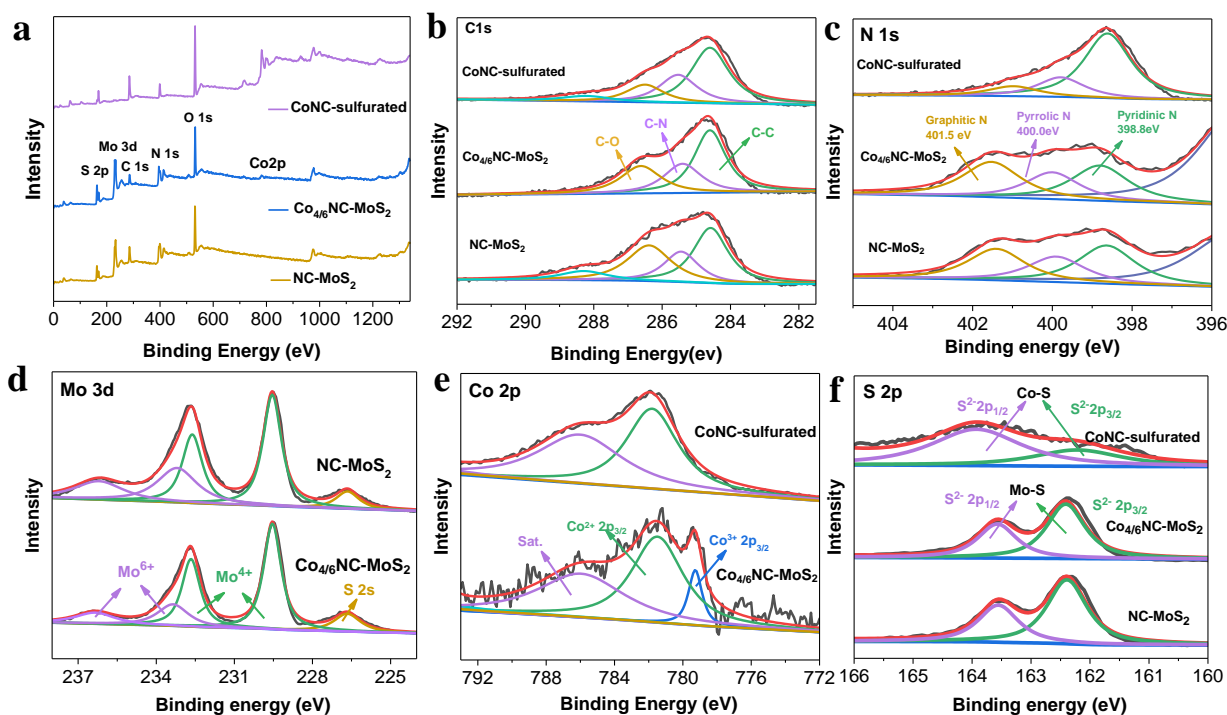


图 3-8 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 、 NC-MoS_2 和 CoNC-sulfurated 的 XPS 图谱

Figure 3-8 XPS spectra of $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 、 NC-MoS_2 和 CoNC-sulfurated

3.3.2 CoNC-MoS_2 复合材料的电化学性能分析

为了研究 CoNC-MoS_2 复合材料的析氢催化性能, 对 NC-MoS_2 和不同原料比合成的 CoNC-MoS_2 进行了一系列电化学测试。图 3-9 (a) 为不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS_2 以及商业 Pt/C 催化剂在 1.0 M KOH 溶液中测得的线性极化曲线图。测试前

通入氢气，使电解质溶液达到氢气饱和。可以看出，在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，Pt/C 催化剂过电位仅为 30 mV 。而样品中没有 Co 掺杂的 NC-MoS₂ 析氢反应性能最差，在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，过电位为 300 mV 。对于 CoNC-MoS₂ 样品，金属钴的掺杂可以显著减低析氢过电位，说明钴掺杂可以增加活性位点数量，提高催化剂的析氢反应活性。随着 Co 掺杂量的增加，样品的析氢过电位逐渐降低，当 Co:Mo 摩尔比为 4:6 时，析氢反应性能最优，电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位达到 128 mV ，与 Pt/C 催化剂较为接近。

塔菲尔斜率是关键的动力学参数，通常被用来研究电化学过程的速率控制步骤，在同一电位下，塔菲尔斜率越小，析氢速率越快^{[89],[90]}。图 3-9 (b) 为各样品的塔菲尔曲线图，可以看出 Pt/C 催化剂的塔菲尔斜率最小，约为 $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。NC-MoS₂ 样品的塔菲尔斜率为 $131 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，析氢速率缓慢。而当催化剂中掺杂 Co 后，CoNC-MoS₂ 样品的塔菲尔斜率有所降低，不同 Co:Mo 摩尔比的 CoNC-MoS₂ 样品的塔菲尔斜率随着 Co 掺杂量的增加依次为 $98 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $90 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $79 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $88 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，其中 Co_{4/6}NC-MoS₂ 样品具有最低的塔菲尔斜率，这说明 Co 的掺杂可以提高催化剂的内在催化活性，加快析氢速率，同时具有导电性的氮掺杂碳材料可以增加催化剂的导电性，促进活性位点和电极之间的电子传递。

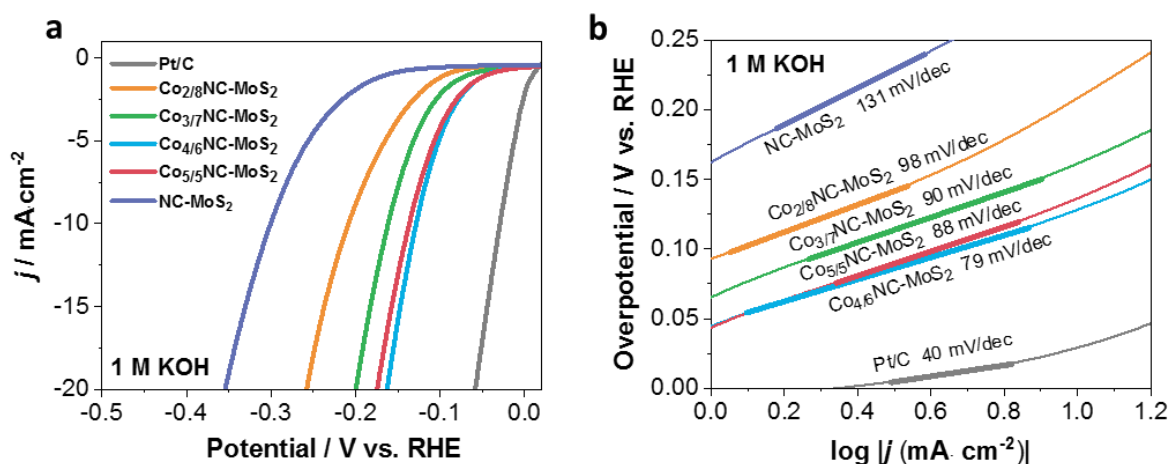


图 3-9 碱性条件下样品的 (a) 线性极化曲线, (b) 塔菲尔曲线

Figure 3-9 (a) Linear polarization curves, (b) Tafel curves of samples under alkaline conditions

交流阻抗谱 (EIS) 可以用来进一步评估析氢反应的动力学过程，电荷转移阻力越小，材料的析氢反应速率越快。如图 3-10 所示，NC-MoS₂ 样品具有最大的 Nyquist 半

径，说明它的电荷转移阻力最大。对于 CoNC-MoS₂ 样品，其电荷转移阻力均低于 NC-MoS₂，说明金属钴的掺杂可以有效降低电荷转移阻力，随着 Co 掺杂量的增加，在 Co:Mo 摩尔比为 4:6 时，电荷转移阻力最小，说明样品具有较快的电子转移速率。

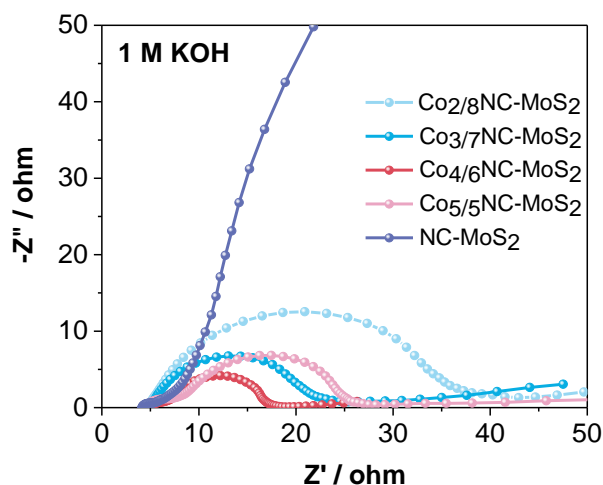


图 3-10 样品的交流阻抗谱图

Figure 3-10 EIS spectra of different materials

为了进一步研究 CoNC-MoS₂ 样品在酸性介质中的电化学析氢反应性能，在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中对催化剂进行电化学析氢测试。图 3-11 (a) 为不同 Co:Mo 摩尔比合成的 CoNC-MoS₂ 样品的线性极化曲线图，可以看出，在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时，Pt/C 催化剂过电位仅为 34 mV，而 NC-MoS₂ 析氢反应性能最差，在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时，过电位为 266 mV。当样品中有 Co 掺杂时，析氢过电位有所降低，在 Co:Mo 摩尔比为 4:6 时，电流密度为 10 mA·cm⁻² 时，过电位为 177 mV，析氢性能最好。图 3-11 (b) 为各样品的塔菲尔曲线图，可以看出 Pt/C 催化剂的塔菲尔斜率最小，约为 26 mV·dec⁻¹，NC-MoS₂ 的塔菲尔斜率为 95 mV·dec⁻¹，说明该催化剂析氢反应速率决定步骤为 Volmer 反应，析氢速率缓慢。随着 Co 掺杂量的增加，CoNC-MoS₂ 样品的塔菲尔斜率依次为 84 mV·dec⁻¹、83 mV·dec⁻¹、83 mV·dec⁻¹ 和 91 mV·dec⁻¹，均低于 NC-MoS₂。另外，CoNC-MoS₂ 样品在碱性介质中的析氢性能要优于酸性介质，这可能是由于材料材料在酸性介质中对氢的吸附太强，大量氢覆盖在催化剂表面，在进行第二步脱附氢的反应时，比较难脱附氢。

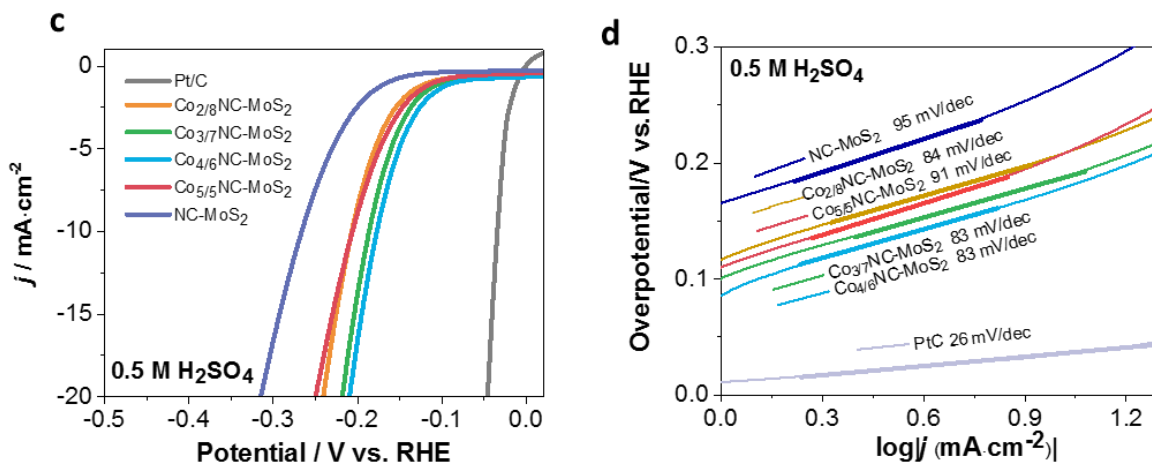


图 3-11 样品在酸性介质中的 (a) 线性极化曲线, (b) 塔菲尔曲线

Figure 3-11 (a) Linear polarization curves, (b) Tafel curves of samples under acid conditions

样品在酸性介质中测得的交流阻抗谱 (EIS) 如图 3-12 所示, NC-MoS₂ 样品具有最大的 Nyquist 半径, 说明它的电荷转移阻力最大。对于 CoNC-MoS₂ 样品, 其电荷转移阻力均低于 NC-MoS₂, 在 Co:Mo 摩尔比为 4:6 时, 电荷转移阻力最小, 具有较快的电子转移速率, 说明适当的 Co 掺杂可以促进电荷转移, 提高反应效率, 减少内在电阻损失。

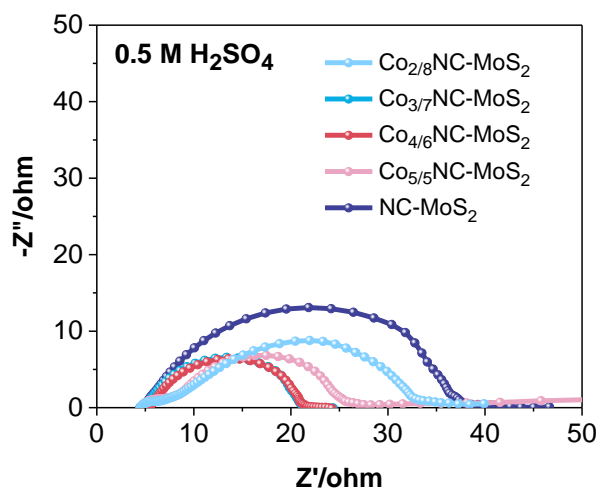


图 3-12 样品的交流阻抗谱图

Figure 3-12 EIS spectra of different materials

电催化剂的活性与其有效活性表面积成正比, 活性表面积与其双电层电容成正比。为了测试样品的双电层电容值 (C_{dl}), 在 1.0 M KOH 溶液中对样品进行了不同扫速下的循环伏安测试, 如图 3-13 所示, (a) ~ (e) 分别对应于 NC-MoS₂、Co_{2/8}NC-MoS₂、

$\text{Co}_{3/7}\text{NC-MoS}_2$ 、 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 、 $\text{Co}_{5/5}\text{NC-MoS}_2$ ，测试电压范围为 0 V~0.2 V vs. RHE，扫描速率分别为 20、40、60、80、100、120 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在此电压范围内，电极表面不进行法拉第过程，CV 曲线中阴极和阳极电流密度主要来自于电极表面双电层的充/放电。取各 CV 图中电位为 0.12V 时的阴极电流与阳极电流的差值，相对于扫描速率绘制曲线，如图 3-13 (f) 所示，对曲线进行线性拟合，曲线斜率即为 C_{dl} 值的 2 倍，通过计算得到各样品的双电层电容分别为 14、10、20、39、27 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，分别对应于 NC-MoS_2 、 $\text{Co}_{2/8}\text{NC-MoS}_2$ 、 $\text{Co}_{3/7}\text{NC-MoS}_2$ 、 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 、 $\text{Co}_{5/5}\text{NC-MoS}_2$ ，结果说明， $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品的电化学活性表面积最大，可提供更多的活性位点，对电化学析氢反应有利。

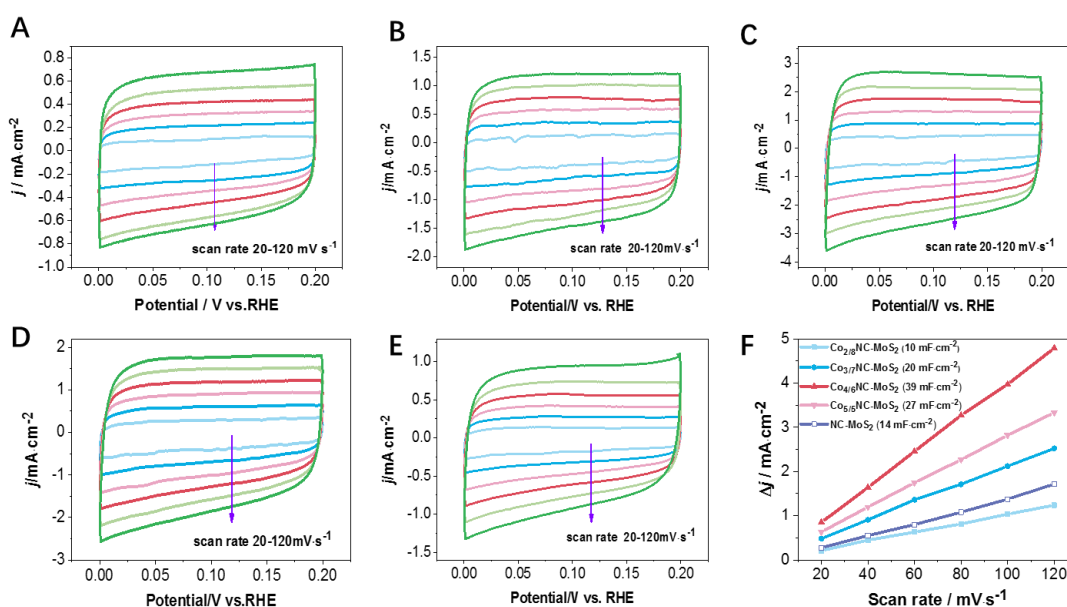
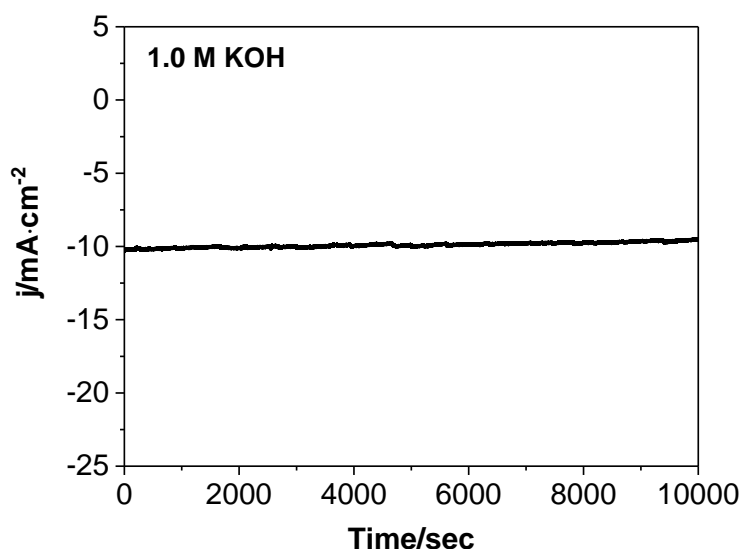


图 3-13 NC-MoS_2 和 CoNC-MoS_2 样品 (a-e) 循环伏安图, (f) 双电层电容 C_{dl} 图

Figure 3-13 (a-e) Cyclic voltammogram of NC-MoS_2 and CoNC-MoS_2 samples, (f) C_{dl} diagram of electric double layer capacitance

另外，材料的稳定性也是评价电化学催化剂的关键因素。如图 3-14 所示，采用计时电流法对 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品在碱性环境中的稳定性进行测试，结果显示在过电位为 130 mV 的电压下，经过 10000 s 的耐久性测试后，材料的电流密度略有降低，说明 $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 具有较好的催化稳定性。

图 3-14 Co_{4/6}NC-MoS₂ 的稳定性测试Figure 3-14 Stability test of Co_{4/6}NC-MoS₂

3.4 本章小结

本章以 MoCl₅ 为钼源，CoCl₂ 为钴源，升华硫为硫源，甲酰胺为溶剂，通过溶剂热反应，金属离子催化甲酰胺聚合碳化后形成了 CoMoNC 前驱体，再经高温气相硫化焙烧后原位合成了高分散的 CoNC-MoS₂ 复合材料，对样品进行形貌结构表征，以及电化学析氢反应性能测试，发现 Co_{4/6}NC-MoS₂ 样品在碱性和酸性介质中均具有较好的析氢反应性能。

经高温焙烧后得到的 CoNC 材料，不仅提高了材料的导电性，而且能够减少二硫化钼的团聚，降低颗粒尺寸。根据 Raman 结果分析，NC 的存在使二硫化钼的微观结构发生改变，造成晶格畸变。同时，金属 Co 在二硫化钼上呈原子级高分散，有利于暴露更多的活性位点，增加金属利用率，适量的金属 Co 掺杂能够影响二硫化钼的电子密度，提高了活性位点的内在活性，并且在二硫化钼的影响下，金属 Co 在样品中以 Co²⁺和 Co³⁺ 并存，有利于电子传递。通过电化学测试发现，与 NC-MoS₂ 相比，CoNC-MoS₂ 具有较低的析氢反应过电位，说明 Co 掺杂可以提供更多的活性位点，且 CoNC-MoS₂ 具有较大的电化学活性表面积，较小的电荷转移电阻。因此成功合成的 CoNC-MoS₂ 样品具有较好的析氢效果。

第四章 过渡金属氮碳-MoS₂ 复合材料的制备及其电化学析氢性能研究

4.1 引言

氢气是一种高效的清洁能源，发展氢经济对缓解能源危机、减少温室气体排放等具有重要意义。电解水制氢是重要的氢气获取途径之一。考虑到催化剂的性能和成本等因素，非贵金属催化剂得到人们的广泛关注，其中二硫化钼作为一种类石墨烯的二维层状材料，其边缘的氢吸附自由能与贵金属 Pt 催化剂接近，有望成为贵金属催化剂的替代品。但二硫化钼作为一种半导体材料，导电性较低；催化惰性的基面和层间的堆积使边缘活性位点暴露得少，因此，需要对二硫化钼的形貌和结构进行优化，提升其内在催化活性，增加活性位点数量。之前的研究发现 CoNC 与二硫化钼的复合材料可以很好地提高电化学析氢性能，本章选取了另外四种过渡金属元素 Fe、Ni、Cu、Mn，通过两步合成的方法制备过渡金属氮碳-二硫化钼复合催化剂，并研究不同金属掺杂对材料的电解水析氢性能的影响。

本章使用 MoCl₅ 作为钼源，以甲酰胺为溶剂，以升华硫为硫源，分别使用无水 FeCl₃、NiCl₂、CuCl₂ 和 MnCl₂ 作为金属 Fe 源、Ni 源、Cu 源和 Mn 源，其中原料中金属盐与 MoCl₅ 的摩尔比均为 2:8，通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法原位合成了高分散 MNC-MoS₂ (M=Fe、Cu、Ni、Mn) 复合材料，对样品进行形貌结构表征，并对样品进行电化学析氢反应性能测试。结果表明，不同金属元素掺杂的 MNC-MoS₂ 复合材料的电化学析氢性能不同，金属氮碳与二硫化钼间具有强烈的相互作用，金属氮碳的存在诱导二硫化钼发生晶格畸变，影响了二硫化钼的电子结构，并且减少二硫化钼的团聚，提高样品的导电性，同时过渡金属原子在材料中呈原子级高分散状态，增大了金属原子利用率，其中金属 Ni 和 Cu 的掺杂可以有效提高样品的析氢效率。另外，这也证明了这种原位合成高分散金属氮碳-二硫化钼复合材料的制备方法具有普适性。

4.2 过渡金属氮碳-MoS₂ 复合材料的制备

以 NiNC-MoS₂ 材料的制备过程为例：称取一定量的无水 NiCl₂ 和无水 MoCl₅ 依次加

入 30 ml 甲酰胺中 (NiCl_2 在甲酰胺中的浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MoCl_5 在甲酰胺中的浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 即 Ni:Mo 摩尔比为 2:8), 超声溶解 30 分钟以上。将溶液转移到 50 mL 反应釜中, 加热到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 后, 自然冷却至室温。随后将产物用去离子水离心、洗涤 3 次, 用无水乙醇离心、洗涤 1 次, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥, 得到 NiMoNC 前驱体。在溶剂热反应过程中, 甲酰胺作为碳源和氮源, 在金属阳离子的作用下发生缩合和碳化, 高氮含量配体位点可以有效螯合金属阳离子, 从而获得金属氮掺杂碳前驱体^[82]。分别称取 0.1 g 干燥后的产物和 1.0 g 升华硫装入两个瓷舟中, 置于管式炉石英管中, 两瓷舟相距约 10 cm, 升华硫放置在气流方向上部, 通入氮气 30 分钟, 然后升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 加热 1 h 后, 自然冷却至室温, 所得产物命名为 NiNC-MoS₂。将原料中的 NiCl_2 替换为其他无水金属盐, 包括 FeCl_3 、 CuCl_2 和 MnCl_2 , 在其他反应条件不变的情况下, 合成不同金属掺杂的 MNC-MoS₂ 样品, 分别命名为 FeNC-MoS₂、CuNC-MoS₂、MnNC-MoS₂。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 过渡金属氮碳-MoS₂ 复合材料的结构及形貌表征

图 4-1 为不同过渡金属元素 (包括 Fe、Cu、Ni、Mn) 掺杂后得到的金属氮碳-二硫化钼复合材料的 X 射线衍射图, 在衍射角为 13.9° 、 33.2° 、 39.3° 和 58.9° 处出现衍射峰, 通过与 2H-MoS₂ 标准图谱 (PDF#37-1492) 对比, 分别对应于二硫化钼的 (002)、(101)、(103) 和 (110) 晶面, 表明样品中均存在 2H 相二硫化钼, 其中 FeNC-MoS₂ 和 CuNC-MoS₂ 的 (002) 晶面对应的衍射峰半峰宽较大, 表明 MoS₂ 层间堆叠程度不高。同时, XRD 图谱中都只存在与二硫化钼对应的衍射峰, 没有出现与金属铁、镍、铜或锰有关的晶体化合物衍射峰, 这说明过渡金属在该合成比例以及高温焙烧条件下, 在样品中未发生明显聚集成相, 呈现原子级高分散状态。

对合成的 MNC-MoS₂ 样品进行 TEM 测试, 结果如图 4-2 (a-h) 所示。从图中可以看出样品中具有明显的二硫化钼层状结构且部分晶格不完整, 说明了过渡金属氮掺杂碳可能与 MoS₂ 发生了相互掺杂, 并影响了二硫化钼的结构。从高分辨 TEM 中可以清楚地观察到晶体的晶格, 在范德华力的作用下, 相互堆叠形成了层状结构, 进一步确定了产物中形成了二硫化钼, 且 TEM 图中没有发现其他明显的聚集相和晶格条纹, 说明金

属在样品中未成相，分布比较均匀，与 XRD 的分析结果一致。部分二硫化钼被金属氮碳包覆，减少了二硫化钼的团聚，降低了颗粒尺寸。

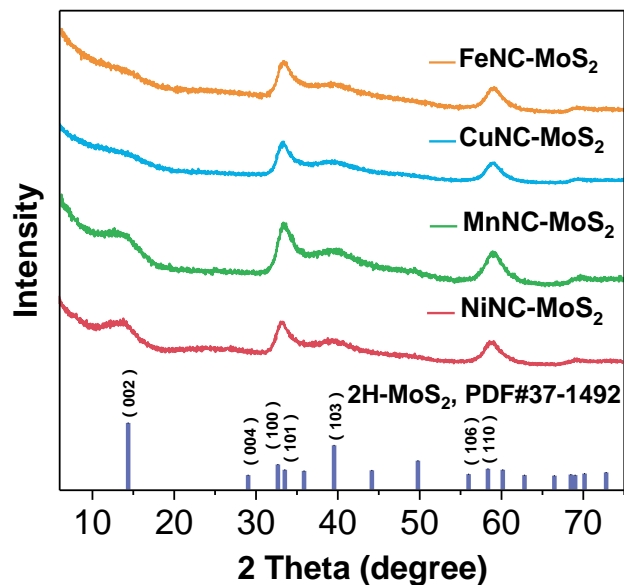


图 4-1 不同过渡金属元素掺杂的 MNC-MoS₂ 材料的 XRD 图谱

Figure 4-1 XRD patterns of MNC-MoS₂ materials doped with different transition metal elements

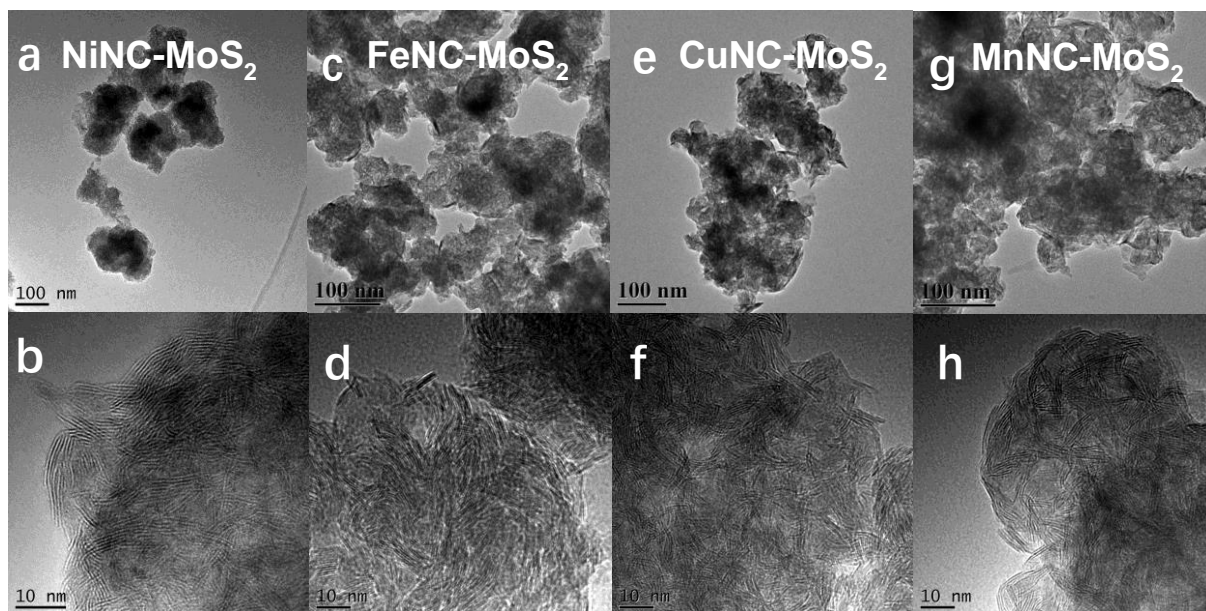


图 4-2 不同过渡金属元素掺杂的 MNC-MoS₂ 材料的 TEM 图和高分辨 TEM 图

Figure 4-2 TEM and high-resolution TEM images of MNC-MoS₂ materials doped with different transition metal elements

图 4-3 (a-h) 为 NiNC-MoS₂ 样品的能量色散 (EDS) 元素映射图, 从图中可以看出, 元素 Mo、S、Ni、C、N 在样品中均匀分布, 且元素 Ni 未发生聚集, 元素 Ni、N、C 均匀分布在二硫化钼上, 说明了 NiNC 和 MoS₂ 材料彼此紧密复合, 证实了 NiNC-MoS₂ 复合材料的形成。

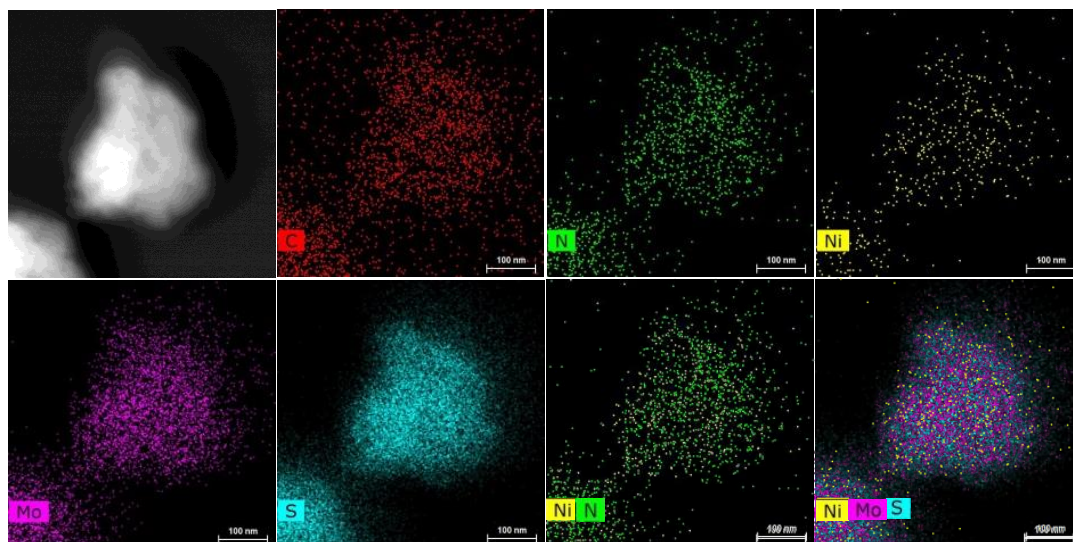


图 4-3 NiNC-MoS₂ 的 EDS 元素映射图

Figure 4-3 EDS element mapping of NiNC-MoS₂

采用拉曼 (Raman) 光谱进一步对 NiNC-MoS₂ 样品的结构进行分析。一般情况下, 2H-MoS₂ 具有两个典型的 Raman 谱峰, 即 Mo-S 原子的面内振动模式 E_{2g}¹ 峰和 S 原子的面外振动模式 A_{1g} 峰^[11], 相对强度较高的 A_{1g} 模式可以表征垂直排列的二硫化钼纳米片的边缘终端结构。如图 4-4 (a) 所示, 不同过渡金属掺杂合成的 NiNC-MoS₂ (M=Fe、Ni、Cu、Mn) 样品, 具有相似的 Raman 光谱, 在 382 cm⁻¹ 处具有 E_{2g}¹ 特征峰, 对应于 MoS₂ 的面内振动模式, 但在 408 cm⁻¹ 处没有出现 A_{1g} 特征峰, 这可能是由于在高温焙烧过程中, 生成的二硫化钼被部分氮掺杂碳包覆, 导致暴露出的二硫化钼边缘结构较少。除此之外, 在 100~350 cm⁻¹ 之间出现了一系列特征峰 (130、153、199、218、240、287、340 cm⁻¹), 可归因于二硫化钼结构的畸变^{[83]、[84]}, 这说明材料中金属氮碳与 MoS₂ 具有很强烈的相互作用, 进而影响了二硫化钼的结构。另外, 在 664 cm⁻¹、820 cm⁻¹、932 cm⁻¹、993 cm⁻¹ 处的拉曼谱峰可归因于金属钼的氧化物 (MoO_x)^[85], 其中 664 cm⁻¹、820 cm⁻¹、993 cm⁻¹ 为 MoO₃ 的拉曼特征峰^{[86]、[87]}, 这可能是由于材料在测试过程中受到了高强度的激光照射^[88], 或是样品在空气中放置时被氧化。从中图 4-4 (b) 可以看出样品在大约

1355 cm^{-1} 和 1604 cm^{-1} 处有两个宽峰，分别对应于石墨化碳的 D 带和 G 带特征峰，碳组分来自于甲酰胺高温聚合碳化后形成的石墨化碳，这说明在硫化温度（600 $^{\circ}\text{C}$ ）下，样品中碳组分转化为石墨化碳，其中 FeNC-MoS₂ 和 MnNC-MoS₂ 样品的 D 峰和 G 峰峰强更高，这是由于 Fe³⁺和 Mn²⁺更容易促进甲酰胺碳化，使样品中石墨化碳含量更高。

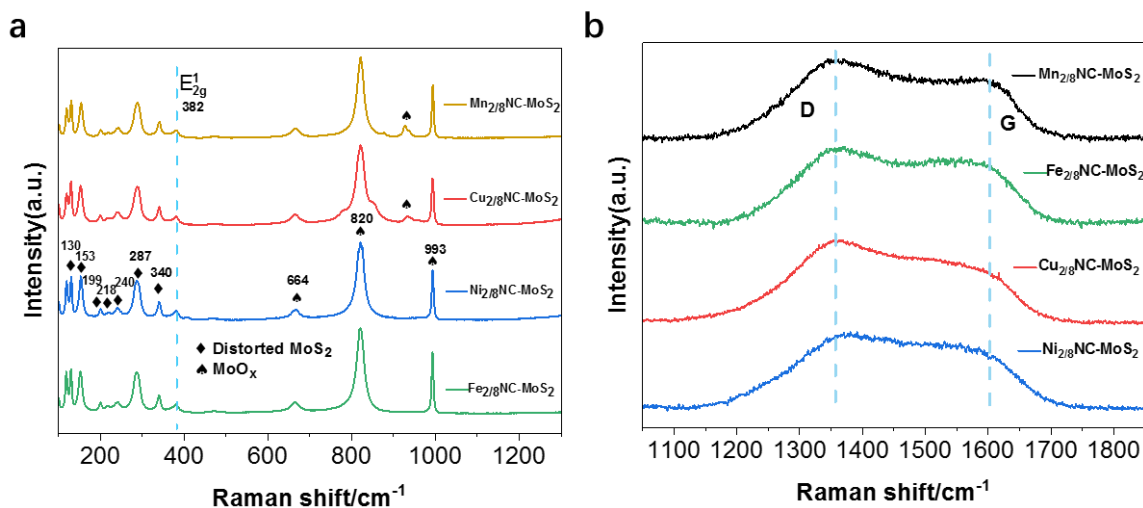


图 4-4 MNC-MoS₂ 材料的拉曼谱图

Figure 4-4 Raman spectrums of MNC-MoS₂ material

谱，证实了 MNC-MoS₂ 样品中分别含有 Fe、Cu、Mn、Ni 金属元素，且均含有 S、Mo、N、C、O 元素。

图 4-6 为不同金属掺杂的 MNC-MoS₂ 样品中过渡金属元素的 XPS 谱图，通过拟合分峰后发现，Ni 2p 轨道中，在 856.6 eV 和 873.9 eV 处的特征峰，可归属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}。Cu 2p 轨道中，在结合能为 932.8 eV 和 935.5 eV 处，出现 Cu⁺ 2p_{3/2} 和 Cu²⁺ 2p_{3/2} 的特征峰。Mn 2p 轨道中，在 642.6 eV 和 654.7 eV 处的特征峰，分别归属于 Mn³⁺ 2p_{3/2} 和 Mn³⁺ 2p_{1/2}。Fe 2p 轨道中，在 709.5 eV、722.8 eV、713.6 eV 和 726.4 eV 处的特征峰可以分别归属于 Fe²⁺ 2p_{3/2}、Fe²⁺ 2p_{1/2}、Fe³⁺ 2p_{3/2} 和 Fe³⁺ 2p_{1/2}。因此在 NiNC-MoS₂ 样品中，金属镍以 Ni²⁺形式存在；在 CuNC-MoS₂ 样品中，金属铜以 Cu²⁺和 Cu⁺形式并存；在 MnNC-MoS₂ 样品中，金属锰以 Mn³⁺形式存在；在 FeNC-MoS₂ 样品中，金属铁以 Fe²⁺和 Fe³⁺形式并存，均为发现零价金属峰。

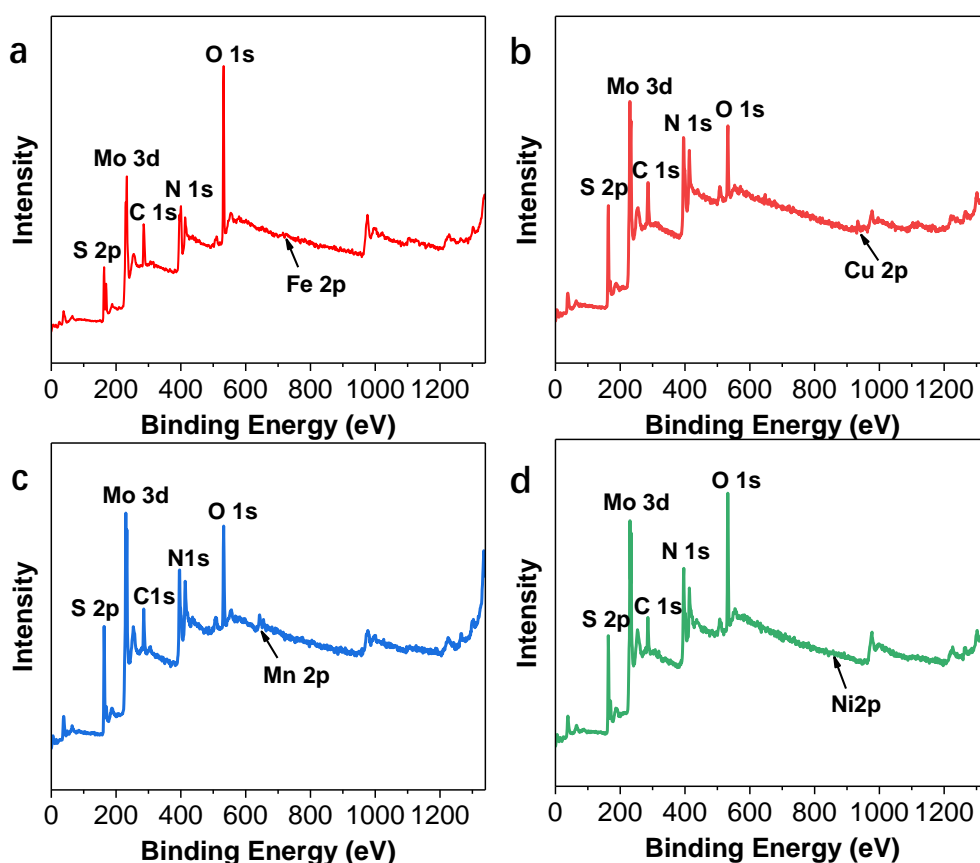


图 4-5 XPS 全谱 (a) FeNC-MoS₂, (b) CuNC-MoS₂, (c) MnNC-MoS₂, (d) NiNC-MoS₂

Figure 4-5 XPS spectrums (a) FeNC-MoS₂, (b) CuNC-MoS₂, (c) MnNC-MoS₂, (d)

NiNC-MoS₂

图 4-7 (a) 为 MNC- MoS₂ 样品的 N 1s 谱图, 样品中均存在吡啶-N、吡咯-N 和石墨化-N, 其中吡啶-N 和石墨化-N 的含量占比较高。图 4-7 (b) 为 MNC- MoS₂ 样品的 Mo 3d 谱图, 通过数据拟合分峰后发现, 样品中均存在 Mo⁴⁺和 Mo⁶⁺, 且由于掺杂的金属元素的不同, 特征峰的位置有所偏移。图 4-7 (c) 为 MNC- MoS₂ 样品的 S 2p 谱图, 分析后发现样品中均存在 S²⁻的特征峰, 归属于 Mo-S 键, 并且不存在掺杂过渡金属与 S 元素成键的特征峰, 由于掺杂的金属元素的不同, 特征峰的位置也有所偏移。这说明不同金属掺杂对二硫化钼的电子密度有影响, 金属氮碳的存在影响了二硫化钼的电子结构, 证明了复合材料间具有强烈的相互作用。

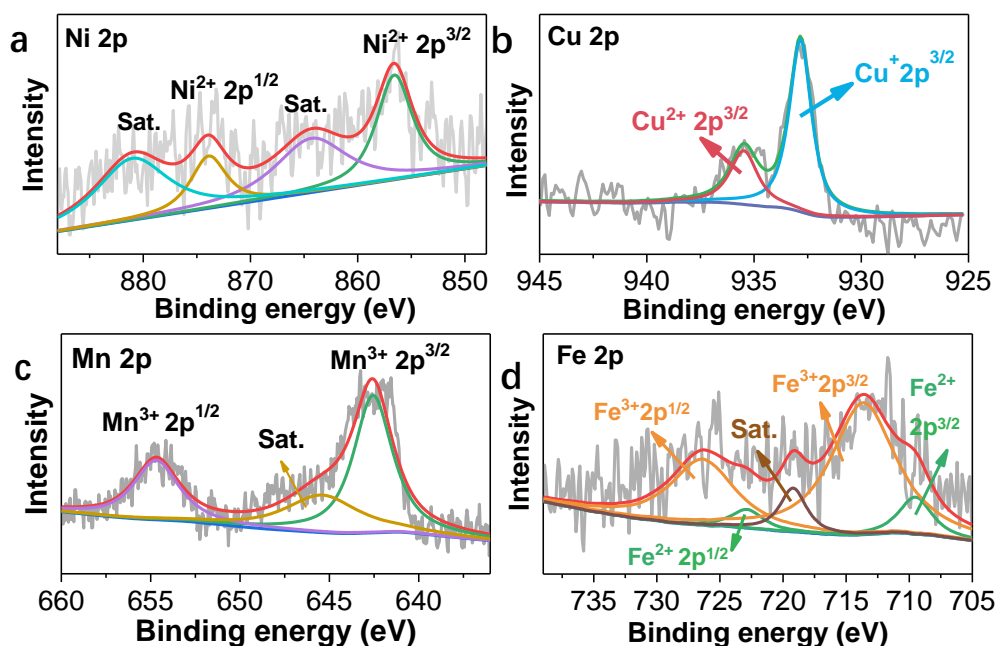


图 4-6 不同金属掺杂 MNC-MoS₂ 的 XPS 谱图 (a) Ni 2p, (b) Cu 2p, (c) Mn 2p, (d) Fe 2p

Figure 4-6 XPS spectra of MNC-MoS₂ doped with different metals (a) Ni 2p, (b) Cu 2p, (c) Mn 2p, (d) Fe 2p

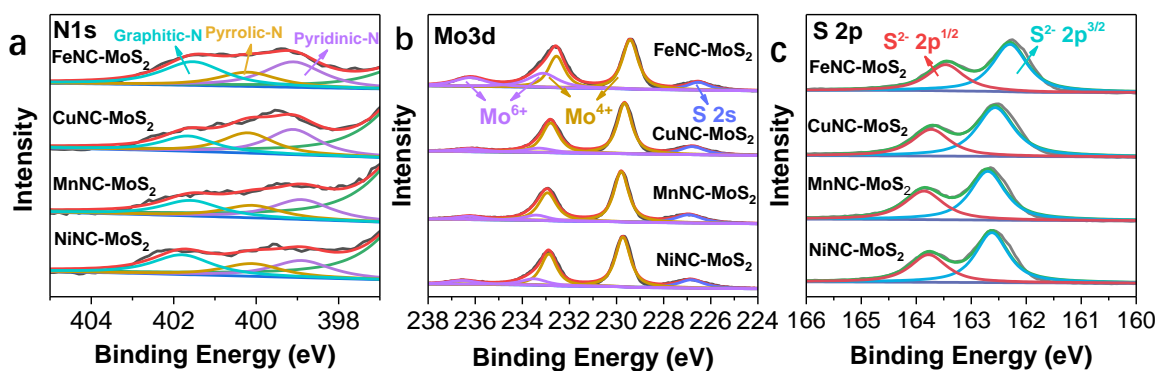


图 4-7 不同金属掺杂的 MNC-MoS₂ 的 XPS 谱图 (a) N 1s, (b) Mo 3d, (c) S 2p

Figure 4-7 XPS spectra of MNC-MoS₂ doped with different metals (a) N 1s, (b) Mo 3d, (c) S 2p

通过以上 XPS 结果分析，可以发现 MNC-MoS₂ 材料中不同过渡金属元素的掺杂对氮掺杂碳和二硫化钼的电子结构有影响，且样品中过渡金属不与 S 元素成键，也间接证明了 MNC-MoS₂ 复合材料的成功制备。

4.3.2 过渡金属氮碳-MoS₂ 复合材料的电化学性能分析

图 4-8 (a) 为不同金属掺杂合成的 MNC-MoS₂ (M=Fe、Cu、Ni、Mn) 在 1.0 M KOH 溶液中测得的线性极化曲线图, 可以看出与 NC-MoS₂ 相比, NiNC-MoS₂ 和 CuNC-MoS₂ 的起始电位更低, 电流密度增长得更快, 而 FeNC-MoS₂ 和 MnNC-MoS₂ 的起始电位高于 NC-MoS₂。当电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, NiNC-MoS₂ 的过电位为 212 mV, CuNC-MoS₂ 的过电位为 265 mV, FeNC-MoS₂ 的过电位为 316 mV, MnNC-MoS₂ 的过电位为 368 mV。图 4-8 (b) 为 MNC-MoS₂ 样品的塔菲尔曲线图, 可以看出 NiNC-MoS₂、MnNC-MoS₂、FeNC-MoS₂、CuNC-MoS₂ 的塔菲尔斜率分别为 83 mV·dec⁻¹、113 mV·dec⁻¹、124 mV·dec⁻¹、129 mV·dec⁻¹, 均小于 NC-MoS₂ 的塔菲尔斜率 (131 mV·dec⁻¹)。综上所述, 一定量的 Ni 和 Cu 的掺杂能够增加活性位点数量, 提高样品的析氢性能, Fe 和 Mn 的掺杂反而使样品性能下降, 这可能是由于 Fe³⁺ 和 Mn²⁺ 催化甲酰胺聚合碳化作用太强, 使得高温硫化后样品表面留有大量的碳, 覆盖了催化活性位点, 导致析氢反应活性下降。

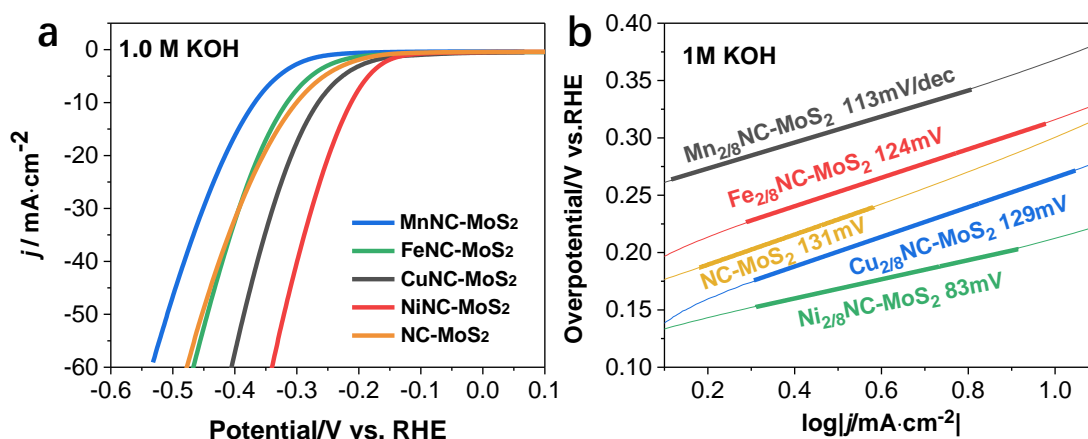


图 4-8 MNC-MoS₂ 在 1.0 M KOH 中 (a) 线性极化曲线, (b) 塔菲尔曲线

Figure 4-8 (a) Linear polarization curves, (b) Tafel plots in 1.0 M KOH of MNC-MoS₂ samples

4.4 本章小结

本章使用 MoCl₅ 作为钼源, 甲酰胺为溶剂, 升华硫为硫源, 分别使用无水 FeCl₃、NiCl₂、CuCl₂ 和 MnCl₂ 作为金属 Fe 源、Ni 源、Cu 源和 Mn 源, 通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法原位合成了高分散 MNC-MoS₂ (M=Fe、Cu、Ni、Mn) 复合材料, 对样品进行形貌结构表征, 以及电化学析氢反应性能测试。

不同金属元素掺杂的 MNC-MoS₂ 复合材料具有相似的纳米结构, 材料中无明显聚

集颗粒现象，说明金属氮碳的存在可以减小二硫化钼层间的堆叠程度，降低二硫化钼团聚，且过渡金属原子在样品中呈原子级高分散状态，有利于暴露更多活性位点，提高金属利用率。金属氮碳与二硫化钼间具有强烈的相互作用，金属氮碳的存在诱导二硫化钼发生畸变，同时也提高了样品的导电性。但若金属对甲酰胺催化聚合作用太强，活性位点容易被碳包覆，不利于析氢反应。对样品进行电化学析氢性能测试发现，适量的金属 Ni 和 Cu 的掺杂可以有效提高样品的析氢效率。另外，这也证明了这种合成高分散金属氮碳与二硫化钼复合材料的制备方法具有普适性。

第五章 Co 掺杂二硫化钼催化剂的制备及其电化学析氢性能研究

究

5.1 引言

氢气被视为未来能源结构中一种重要的可再生清洁能源。通过电解水产氢，不仅纯度高，而且产氢效率较高。但贵金属催化剂成本高，比较稀缺，阻碍了其商业化，因此迫切需要探索低成本、地球丰度高的替代品。二维二硫化钼纳米材料已显示出 HER 催化潜力，但其催化活性主要来自于有限的边缘活性位点，大面积的基面区域没有 HER 活性。有研究表明，向二硫化钼中掺杂 Fe、Co、Ni^{[60],[66],[91][92]}等金属元素能够调节二硫化钼的电子结构，提高电导率，降低氢吸附自由能，另外，掺杂的金属组分还可能提供额外的 HER 活性位，从而提高 HER 反应性能。

本章以 CoCl_2 作为钴源， MoCl_5 作为钼源，甲酰胺为溶剂，通过溶剂热反应和马弗炉焙烧的方法先合成了含钴的氧化钼中间体，再经过水热硫化反应得到了高分散的 Co 掺杂二硫化钼催化剂，随后对样品进行形貌和电催化析氢性能表征。结果表明，利用氧化物中间体对金属 Co 的锚定作用，可以防止金属 Co 在水热硫化过程中发生聚集，在 Co 掺杂二硫化钼产物中，Co 元素呈现原子级分散状态，有利于提高金属原子利用率。同时，改变原料中钴源的加入量可对样品中 Co 掺杂量进行调控。通过电化学析氢性能测试发现 Co-MoS₂-3 样品在碱性介质中，具有较低的析氢反应过电位和电荷转移阻力，说明了 Co 的掺杂增加了活性位点数量，有利于加快样品的电子传递速率，提高电催化析氢性能。另外，这种由复合金属氧化物合成原子级分散的负载催化剂的合成方法具有一定的普适性。

5.2 Co 掺杂二硫化钼催化剂的制备

首先称取一定量的无水 CoCl_2 和无水 MoCl_5 依次加入 30 ml 甲酰胺中（ MoCl_5 在甲酰胺中的浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ），超声溶解 30 分钟以上。将混合溶液转移到 50 mL 反应釜中，加热到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 后，自然冷却至室温。将产物用去离子水离心洗涤 3 次，用无水乙醇离心洗涤 1 次，在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥，得到 CoMoNC 前驱体。在溶剂热反应过程

中, 甲酰胺作为碳源和氮源, 在金属阳离子的作用下发生缩合和碳化, 高氮含量配体位点可以有效螯合金属阳离子, 从而获得金属氮掺杂碳前驱体^[82]。将干燥后的产物放入程序升温马弗炉中, 在 450 °C 下焙烧 2 小时, 得到 Co 掺杂的氧化钼中间体; 取 0.1 g 中间体和 4 mmol 硫脲加入 30 mL 去离子水中, 搅拌溶解, 随后转移到 50 mL 带有 PPL (对位苯) 内衬的高温高压反应釜中, 在烘箱中加热到 220 °C, 反应 18 h, 自然冷却到室温。随后将产物用去离子水离心洗涤 2 次, 用无水乙醇离心洗涤 2 次, 在 60 °C 下真空干燥, 得到 Co-MoS₂ 样品。改变甲酰胺溶液中 CoCl₂ 的浓度, 分别为 0 mmol·L⁻¹、6 mmol·L⁻¹、12 mmol·L⁻¹、18 mmol·L⁻¹、24 mmol·L⁻¹, 将 Co 掺杂的氧化钼中间体分别命名为 MoO₃、Co-MoO_x-1、Co-MoO_x-2、Co-MoO_x-3、Co-MoO_x-4, 将产物命名为 MoS₂、Co-MoS₂-1、Co-MoS₂-2、Co-MoS₂-3、Co-MoS₂-4。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 Co 掺杂二硫化钼催化剂的结构及形貌表征

图 5-1 (a) 为加入不同 CoCl₂ 合成的 Co 掺杂氧化钼中间体的 XRD 图, 经过高温马弗炉焙烧后, 甲酰胺聚合后得到的 MoNC 或 CoMoNC 材料被氧化。没有加入 CoCl₂ 的样品在氧气中焙烧后氧化为三氧化钼 (PDF#35-0609), 而在加入 CoCl₂ 的样品的 XRD 图中, 除了与三氧化钼对应的衍射峰, 在衍射角为 26.4°、28.1°、32.1°、36.7°处, 出现了与 CoMoO₄ 对应的衍射峰, 且随着 CoCl₂ 加入量的增加, 衍射峰强更高, 证明了中间体中有金属 Co 元素的存在, CoMoO₄ 的形成可以锚定 Co 原子, 防止金属 Co 的聚集。

图 5-1(b) 为 Co 掺杂氧化钼中间体进行水热硫化后得到的 Co 掺杂二硫化钼产物的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 在衍射角为 14.2°、33.4°、39.6°、58.7°的衍射峰, 分别对应于 2H-MoS₂ (PDF#37-1492) 的 (002)、(101)、(103) 和 (110) 晶面的特征峰, 表明合成的样品为 2H 相的二硫化钼, 并且 Co 掺杂没有改变二硫化钼的晶相, 也没有出现与钴有关的化合物晶体的衍射峰, 说明钴在样品中未发生明显聚集, 呈现高分散状态。

扫描电镜可以用来分析样品的微观结构, 图 5-2 为前体溶液中 CoCl₂ 浓度为 18 mmol·L⁻¹ 时, 得到的 Co 掺杂氧化钼中间体和 Co 掺杂二硫化钼样品的 SEM 图。从 (a, b) 图中可以看出, CoMoNC 材料经过马弗炉高温焙烧后, 中间体形貌为块状颗粒, 再经过水热硫化后得到的二硫化钼样品为典型的片状结构如图 5-2 c 和 d 所示, 片层边缘

清晰,说明二硫化钼的结晶程度比较高,但聚集程度高,不利于暴露更多的边缘活性位点。

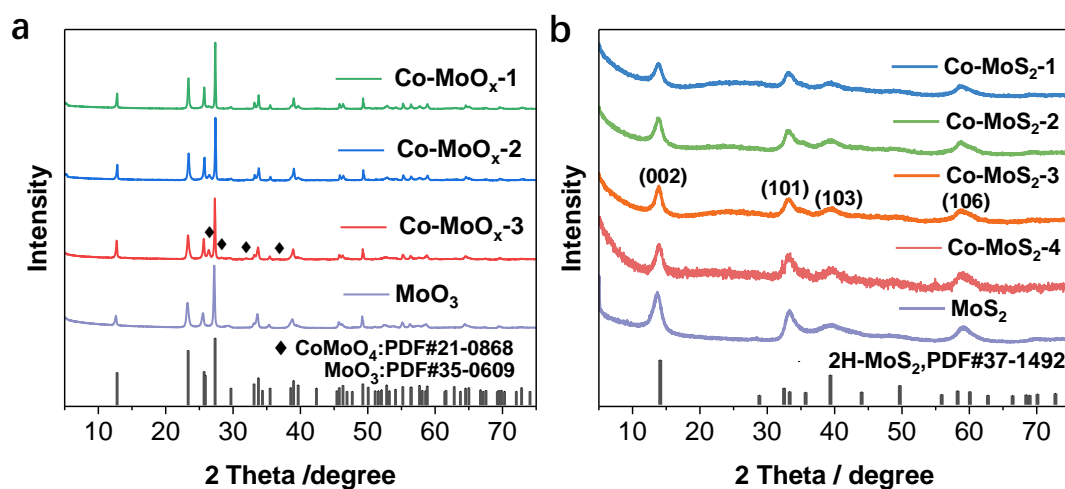


图 5-1 XRD 图谱 (a) Co 掺杂氧化钼中间体, (b) Co 掺杂 MoS_2

Figure 5-1 XRD patterns of (a) Co doped molybdenum oxide intermediates, (b) Co doped MoS_2

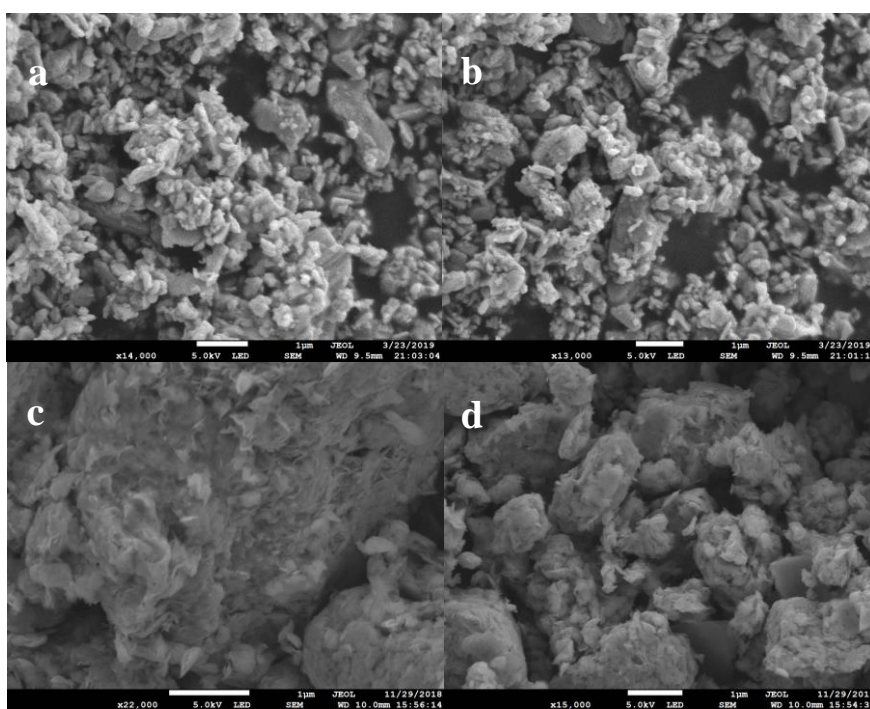


图 5-2 (a, b) $\text{Co-MoO}_x\text{-3}$ 和 (c, d) $\text{Co-MoS}_2\text{-3}$ 样品的 SEM 图

Figure 5-2 SEM images of (a, b) $\text{Co-MoO}_x\text{-3}$ and (c, d) $\text{Co-MoS}_2\text{-3}$ samples

为了进一步研究 Co 掺杂二硫化钼样品中元素的组成和化学态,对 $\text{Co-MoS}_2\text{-3}$ 样品进行了 XPS 测试。图 5-3 (a)为 Co 2p 的高分辨 XPS 图谱,在结合能为 779.0 eV、794.4

eV 处的峰分别对应于 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$ ，在结合能为 782.0 eV、797.3 eV 处的峰分别对应于 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ ，在结合能为 787.1 eV、803.7 eV 处的峰归属于卫星峰，说明样品中 Co 元素以 Co^{3+} 和 Co^{2+} 同时存在。图 5-3 (b) 为 Mo 3d 的高分辨 XPS 图谱，在结合能为 226.6 eV 处的峰属于 S 2s，在 229.5 eV、232.6 eV 处的峰可以归属于 $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$ ，另外，特征峰位于 233.2 eV、236.0 eV 结合能处，是对应于 $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ ， Mo^{6+} 的存在说明部分的 Mo^{4+} 被氧化为 Mo^{6+} ，且 Mo^{4+} 占主要部分。在图 5-3 (c) 中，对 S 2p 轨道的 XPS 图谱分析发现，样品中 162.3 eV、163.4 eV 处的特征峰归属于 Mo-S 键中的 $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ 和 $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ 。

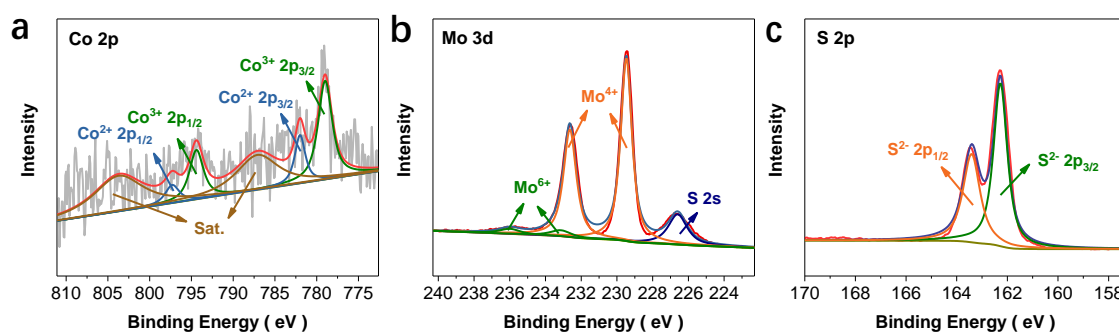


图 5-3 Co-MoS₂-3 的 XPS 图谱 (a) Co 2p, (b) Mo 3d, (c) S 2p

Figure 5-3 XPS spectrums of Co-MoS₂-3 (a) Co 2p, (b) Mo 3d, (c) S 2p

5.3.2 Co 掺杂二硫化钼催化剂的电化学性能分析

图 5-4 (a) 为不同 CoCl_2 浓度的前体溶液合成的 Co-MoS_2 在 1.0 M KOH 溶液中测得的析氢线性极化曲线图，可以看出样品中没有 Co 掺杂的 MoS_2 样品的析氢反应性能最差，在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，过电位为 277 mV。随着 Co 掺杂量的增加，样品的析氢过电位逐渐降低，在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，使用不同浓度的 CoCl_2 合成的 Co-MoS_{2-x} ($x=1,2,3,4$) 样品的过电位分别为 246 mV、217 mV、159 mV、192 mV， Co-MoS_{2-3} 的析氢反应性能最优，说明适量的 Co 掺杂可以暴露更多活性位点，提高二硫化钼的析氢反应性能。

在同一电位下，塔菲尔斜率越小，析氢速率越快。图 5-4 (b) 为 Co-MoS_2 样品的塔菲尔曲线图，可以看出 MoS_2 和 Co-MoS_{2-x} ($x=1,2,3,4$) 样品的塔菲尔斜率分别为 $104 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $113 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $117 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $78 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $95 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，说明适当的 Co 掺杂可以降低样品的塔菲尔斜率，当 Co 加入量较少时，与未掺杂 Co 的 MoS_2 样品相比，

塔菲尔斜率反而增大, 说明样品表面 Volmer 反应速率降低, 是析氢反应速率控制步骤。

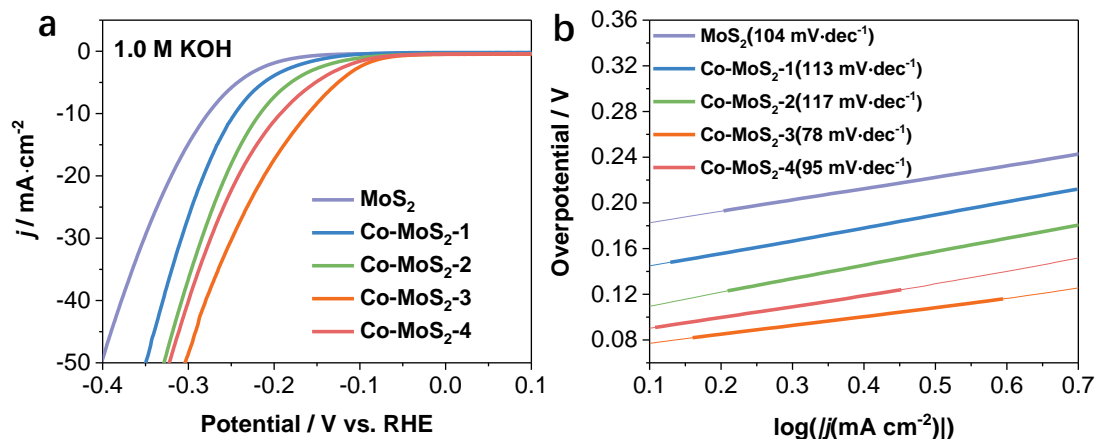


图 5-4 碱性条件下样品的 (a) 线性极化曲线, (b) 塔菲尔曲线

Figure 5-4 (a) Linear polarization curves, (b) Tafel plots of samples under alkaline conditions

交流阻抗谱 (EIS) 可以用来评估析氢反应的动力学过程, 电荷转移阻力越小, 材料的析氢反应速率越快。如图 5-5 所示, 随着 Co 掺杂量的增加, Co-MoS₂-x 样品的 Nyquist 半径先变小后增大, Co-MoS₂-3 样品的 Nyquist 半径最小, 说明适当的 Co 掺杂可以降低二硫化钼的电荷转移阻力, 加快电子转移速率, 促进有效的电荷集成, 减少了内在电阻损失, 有利于电化学析氢反应的进行。

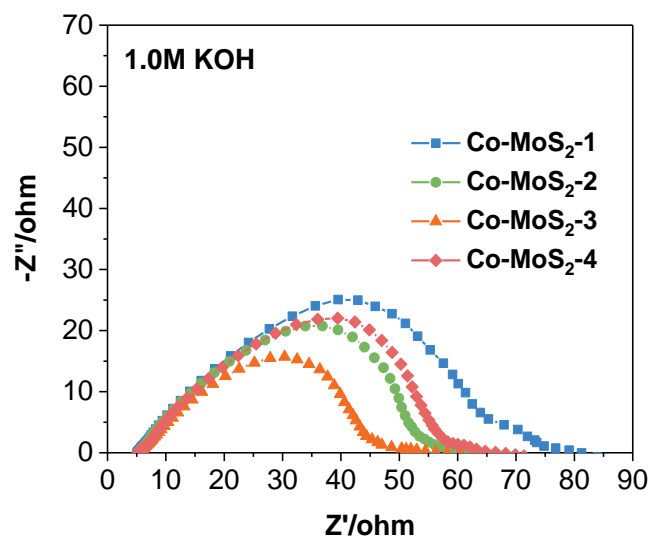


图 5-5 Co-MoS₂-x 样品的交流阻抗谱图

Figure 5-5 EIS spectrum of Co-MoS₂-x samples

5.4 本章小结

本章以 CoCl_2 作为钴源， MoCl_5 作为钼源，甲酰胺为溶剂，硫脲为硫源，通过溶剂热反应和马弗炉焙烧的方法先合成了具有不同 Co 掺杂量的氧化钼中间体，再经过水热硫化反应得到了 Co 掺杂的二硫化钼催化剂，随后对样品进行形貌和电催化析氢性能表征，通过调节钴盐的加入量来调控样品析氢反应性能。

首先对 Co 掺杂的氧化钼中间体进行晶相分析，发现其中不仅含有三氧化钼晶相，还存在 CoMoO_4 晶相，证明了在中间体中成功掺杂了 Co，且通过氧化物对金属的锚定作用，防止金属 Co 在水热硫化过程中发生聚集。水热硫化后得到 Co 掺杂的二硫化钼，具有片状结构，样品中仅存在二硫化钼晶相，金属 Co 在样品中以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 并存，呈现高分散状态，有利于提高金属利用率。通过电化学析氢反应测试发现，在 1.0 M KOH 溶液中，与 MoS_2 相比，有金属 Co 掺杂的二硫化钼样品的析氢性能得到提高，其中 Co-MoS₂-3 样品，在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，过电位最低，达到 159 mV，并且金属 Co 的掺杂降低了样品在反应过程中的塔菲尔斜率和电荷转移阻力，说明金属 Co 的掺杂有利于增加活性位点的数量，加快电子传递速率，提高电催化析氢效率。另外，这种由复合金属氧化物合成原子级分散的负载催化剂的合成方法具有一定的普适性。

结论

目前,对二硫化钼基电化学析氢催化剂的研究主要集中在结构和形貌调控、导电性优化、惰性基面活化、边缘活性改善等几个方面,使其能够替代贵金属析氢催化剂。本文通过对二硫化钼进行金属掺杂和复合材料的制备,研究了其在酸性和碱性介质中的电催化析氢性能,主要结论如下所示:

(1)以 CoCl_2 和 MoCl_5 作为原料,以甲酰胺为溶剂,以升华硫为硫源,通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法原位合成了 CoNC-MoS_2 复合材料,结果发现, CoNC 与二硫化钼间具有强烈的相互作用, CoNC 的存在不仅造成了二硫化钼的畸变,影响二硫化钼的电子结构,而且减少二硫化钼的团聚,提高了样品的导电性。金属 Co 在二硫化钼上均匀分布,有利于暴露更多活性位点,增大金属利用率。通过调节原料中钴和钼的摩尔比合成出不同 Co 掺杂量的 CoNC-MoS_2 ,当原料中钴和钼的摩尔比为 4:6 时, $\text{Co}_{4/6}\text{NC-MoS}_2$ 样品在碱性和酸性介质中均具有较低的析氢过电位,较大的电化学活性表面积,较小的电荷转移电阻,析氢性能最好。

(2)以 MoCl_5 作为钼源,以甲酰胺为溶剂,以升华硫为硫源,分别使用无水 FeCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 MnCl_2 作为金属 Fe 源、 Ni 源、 Cu 源和 Mn 源,通过溶剂热反应和高温气相硫化两步法原位合成了 MNC-MoS_2 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Ni 、 Cu 、 Mn) 复合材料,对样品进行结构形貌和性能表征发现,不同金属元素形成的金属氮掺杂碳 (MNC) 与二硫化钼间具有强烈的相互作用, MNC 能够减少二硫化钼的团聚,提高样品的导电性,且不同金属的掺杂影响了二硫化钼的电子密度。样品在碱性介质中具有不同的电化学析氢性能,其中 Ni 和 Cu 的掺杂可以明显提高 MoS_2 的析氢效率。另外,这种的原位合成金属氮碳-二硫化钼复合材料的合成方法具有一定的普适性。

(3)以 CoCl_2 作为钴源, MoCl_5 作为钼源,甲酰胺为溶剂先合成了 Co 掺杂的氧化钼中间体,再以硫脲为硫源,经过水热硫化反应得到了 Co 掺杂的二硫化钼催化剂,随后对样品进行形貌和电催化析氢性能表征,发现利用氧化物中间体对金属 Co 的锚定作用,可以防止 Co 在水热硫化过程中发生聚集。在 Co 掺杂二硫化钼产物中, Co 元素呈现高分散状态,有利于增加活性位点数量,提高金属原子利用率。 Co 的掺杂也加快了样品的电子传递速率,进而提高了电催化析氢性能。另外,这种从复合金属氧化物到原

子级分散的负载型催化剂的合成方法具有一定的普适性。

综上所述，通过将二硫化钼与金属氮碳复合以及金属掺杂的方法合成的二硫化钼基催化剂，电催化析氢效果显著增强，金属的掺杂影响了二硫化钼的微观结构，增加了活性位点；氮碳的复合，减少了二硫化钼的团聚，同时也提高了催化剂的导电性。

参考文献

- [1] Caban-Acevedo M., Stone M. L., Schmidt J. R., et al. Efficient Hydrogen Evolution Catalysis Using Ternary Pyrite-Type Cobalt Phosphosulphide[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12): 1245-1251.
- [2] Yan Y., Xia B. Y., Zhao B., et al. A Review on Noble-Metal-Free Bifunctional Heterogeneous Catalysts for Overall Electrochemical Water Splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(45): 17587-17603.
- [3] Yan Y., Thia L., Xia B. Y., et al. Construction of Efficient 3D Gas Evolution Electrocatalyst for Hydrogen Evolution: Porous FeP Nanowire Arrays on Graphene Sheets[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(8):1500120.
- [4] Lukowski M. A., Daniel A. S., English C. R., et al. Highly Active Hydrogen Evolution Catalysis from Metallic WS₂ Nanosheets[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2608-2613.
- [5] Tang H., Dou K., Kaun C-C., et al. MoSe₂ Nanosheets and Their Graphene Hybrids: Synthesis, Characterization and Hydrogen Evolution Reaction Studies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(2): 360-364.
- [6] Shi Y., Xu Y., Zhuo S., et al. Ni₂P Nanosheets/Ni Foam Composite Electrode for Long-Lived and pH-Tolerable Electrochemical Hydrogen Generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2376-2384.
- [7] Chen W. F., Sasaki K., Ma C., et al. Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(25): 6131-6135.
- [8] Weidman M. C., Esposito D. V., Hsu Y-C., et al. Comparison of Electrochemical Stability of Transition Metal Carbides (WC, W₂C, Mo₂C) over a Wide pH Range[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202(15): 11-17.
- [9] Zhang X., Meng F., Mao S., et al. Amorphous MoS_xCl_y electrocatalyst supported by vertical graphene for efficient electrochemical and photoelectrochemical hydrogen

- generation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(3): 862-868.
- [10] Ma C. B., Qi X., Chen B., et al. MoS₂ Nanoflower-Decorated Reduced Graphene Oxide Paper for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5624-5629.
- [11] Gao M. R., Chan M. K., Sun Y. Edge-Terminated Molybdenum Disulfide with a 9.4-Å Interlayer Spacing for Electrochemical Hydrogen Production[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7493-7501.
- [12] Li H., Tsai C., Koh A. L., et al. Activating and Optimizing MoS₂ Basal Planes for Hydrogen Evolution through the Formation of Strained Sulphur Vacancies[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(1): 48-53.
- [13] Chen L. X., Zhu Y. F., Yang C. C., et al. A New Strategy to Improve the High-Rate Performance of Hydrogen Storage Alloys with MoS₂ Nanosheets[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 333(30): 17-23.
- [14] Yu X. Y., Feng Y., Jeon Y., et al. Formation of Ni-Co-MoS₂ Nanoboxes with Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(40): 9006-9011.
- [15] Karunadasa H. I., Montalvo E., Sun Y., et al. A Molecular MoS₂ Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation[J]. *Science*, 2012, 335(6069): 698-702.
- [16] Kibsgaard J., Chen Z., Reinecke B. N., et al. Engineering the Surface Structure of MoS₂ to Preferentially Expose Active Edge Sites for Electrocatalysis[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(11): 963-969.
- [17] Wang J., Wang N., Guo Y., et al. Metallic-Phase MoS₂ Nanopetals with Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13435-13442.
- [18] Wang D., Pan Z., Wu Z., et al. Hydrothermal Synthesis of MoS₂ Nanoflowers as Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction Catalysts[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264: 229-234.
- [19] Chhowalla M., Liu Z., Zhang H. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide

- (TMD) Nanosheets[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2584-2586.
- [20] Sheng W., Gasteiger H. A., Shao-Horn Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(11): B1529-B1536.
- [21] Danilovic N., Subbaraman R., Strmcnik D., et al. Electrocatalysis of the HER in Acid and Alkaline Media[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, 78(12): 2007-2015.
- [22] Bockris J. O., Potter E. C. The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1952, 99(4): 169-186.
- [23] Conway B. E., Tilak B. V. Interfacial Processes Involving Electrocatalytic Evolution and Oxidation of H₂, and the Role of Chemisorbed H[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(22-23): 3571-3594.
- [24] Shinagawa T., Garcia-Esparza A. T., Takanabe K. Insight on Tafel Slopes from a Microkinetic Analysis of Aqueous Electrocatalysis for Energy Conversion[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 13801-13822.
- [25] Kim J., Kim H. E., Lee H. Single-Atom Catalysts of Precious Metals for Electrochemical Reactions[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(1): 104-113.
- [26] Nørskov J. K., Bligaard T., Logadottir A., et al. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(3): J23-J26.
- [27] Zheng Y., Jiao Y., Jaroniec M., et al. Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(1): 52-65.
- [28] Zeradjanin A. R., Grote J. P., Polymeros G., et al. A Critical Review on Hydrogen Evolution Electrocatalysis: Re-exploring the Volcano-relationship[J]. *Electroanalysis*, 2016, 28(10): 2256-2269.
- [29] Su S., Zou M., Zhao H., et al. Shape-Controlled Gold Nanoparticles Supported on MoS₂ Nanosheets: Synergistic Effect of Thionine and MoS₂ and Their Application for Electrochemical Label-Free Immunosensing[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(45): 19129-19135.
- [30] Kisielowski C., Ramasse Q. M., Hansen L. P., et al. Imaging MoS₂ Nanocatalysts with

Single-Atom Sensitivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(15): 2708-2710.

[31] Jayabal S., Saranya G., Wu J., et al. Understanding the High-Electrocatalytic Performance of Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets and Their Composite Materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24540-24563.

[32] Jaramillo T. F., Jørgensen K. P., Bonde J., et al. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts[J]. *Science*, 2007, 317(5834): 100-102.

[33] Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Helveg S., et al. Size-dependent Structure of MoS₂ Nanocrystals[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(1): 53-58.

[34] 蒋丽娟,常恬,李延超,刘燕,曹亮,李来平.二硫化钼制备及应用研究进展[J].*中国铝业*,2019,43(06):1-6.

[35] 彭丽芳,巩飞龙,徐志强,刘梦梦,李峰.二硫化钼材料合成的研究进展[J].*无机盐工业*,2019,51(02):11-14.

[36] 冯明,郝一影,程伟琴,王泽涛,王运熙,高青环,霍二福.高纯二硫化钼的制备方法及应用研究进展[J].*河南化工*,2018,35(10):3-8.

[37] Ramakrishna Matte H. S. S., Gomathi A., Manna A. K., et al. MoS₂ and WS₂ Analogues of Graphene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(24): 4059-4062.

[38] Wang P., Sun H., Ji Y., et al. Three-Dimensional Assembly of Single-Layered MoS₂[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(6): 964-969.

[39] Yan Y., Xia B. Y., Ge X., et al. Ultrathin MoS₂ Nanoplates with Rich Active Sites as Highly Efficient Catalyst for Hydrogen Evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24):12794-12798.

[40] Lee Y. H., Zhang X. Q., Zhang W., et al. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320-2325.

[41] Ji Q., Zhang Y., Gao T., et al. Epitaxial Monolayer MoS₂ on Mica with Novel Photoluminescence[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3870-3877.

[42] Shi J., Ma D., Han G. F., et al. Controllable Growth and Transfer of Monolayer MoS₂ on

Au Foils and Its Potential Application in Hydrogen Evolution Reaction[J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10196-10204.

[43] Zhan Y., Liu Z., Najmaei S., et al. Large - Area Vapor - Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate[J]. Small, 2012, 8(7): 966-971.

[44] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., et al. Two-Dimensional Atomic Crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 102(30): 10451-10453.

[45] Ghatak S., Pal A. N., Ghosh A. Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors[J]. ACS Nano, 2011, 5(10): 7707-7712.

[46] Liu H., Liu L., Yi M., et al. Liquid-Exfoliated MoS₂ Nanosheets/Graphene Composites with High Capacity and Excellent Cycle Stability for Lithium-Ion Batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 311: 293-301.

[47] Ou J. Z., Chrimes A. F., Wang Y., et al. Ion-Driven Photoluminescence Modulation of Quasi-Two-Dimensional MoS₂ Nanoflakes for Applications in Biological Systems[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 857-863.

[48] Zeng Z., Yin Z., Huang X., et al. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(47): 11093-11097.

[49] Liu N., Kim P., Kim J. H., et al. Large-Area Atomically Thin MoS₂ Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation[J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 6902-6910.

[50] Tributsch H., Bennett J. C. Electrochemistry and Photochemistry of MoS₂ Layer Crystals. I[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, 81(1): 97-111.

[51] Hinnemann B., Moses P. G., Bonde J., et al. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(15): 5308-5309.

[52] Xie J., Zhang H., Li S., et al. Defect-Rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution[J]. Advanced Materials, 2013, 25(40): 5807-5813.

- [53] Kong D., Wang H., Cha J. J., et al. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1341-1347 .
- [54] Lau V. W., Masters A. F., Bond A. M., et al. Ionic-Liquid-Mediated Active-Site Control of MoS₂ for the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Chemistry*, 2012, 18(26): 8230-8229.
- [55] Cheng Y., Yuan P., Xu X., et al. S-Edge-rich MoxSy Arrays Vertically Grown on Carbon Aerogels as Superior Bifunctional HER/OER Electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(42): 20284-20294.
- [56] Xu Q., Liu Y., Jiang H., et al. Unsaturated Sulfur Edge Engineering of Strongly Coupled MoS₂ Nanosheet–Carbon Macroporous Hybrid Catalyst for Enhanced Hydrogen Generation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(2): 1802553.1-1802553.8.
- [57] Voiry D., Fullon R., Yang J., et al. The Role of Electronic Coupling Between Substrate and 2D MoS₂ Nanosheets in Electrocatalytic Production of Hydrogen[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(9): 1003-1009.
- [58] Liu R., Duay J., Lee S. B. Heterogeneous Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(5): 1384-1404.
- [59] Lu Z., Zhang H., Zhu W., et al. In Situ Fabrication of Porous MoS₂ Thin-Films as High-Performance Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(68): 7516-7518.
- [60] Wang H., Tsai C., Kong D., et al. Transition-Metal Doped Edge Sites in Vertically Aligned MoS₂ Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution[J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 566-575.
- [61] Zhang Y., Ji Q., Han G. F., et al. Dendritic, Transferable, Strictly Monolayer MoS₂ Flakes Synthesized on SrTiO₃ Single Crystals for Efficient Electrocatalytic Applications[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8617-8624.
- [62] Deng J., Li H., Wang S., et al. Multiscale Structural and Electronic Control of Molybdenum Disulfide Foam for Highly Efficient Hydrogen Production[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14430-14437.

- [63] Gao X., Qi J., Wan S., et al. Conductive Molybdenum Sulfide for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Small*, 2018, 14(48): 1803361.
- [64] Tan Y., Liu P., Chen L., et al. Monolayer MoS₂ Films Supported by 3D Nanoporous Metals for High-Efficiency Electrocatalytic Hydrogen Production[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(47): 8023-8028.
- [65] Guo Y., Zhang X., Zhang X., et al. Defect- and S-Rich Ultrathin MoS₂ Nanosheet Embedded N-Doped Carbon Nanofibers for Efficient Hydrogen Evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31): 15927-15934.
- [66] Deng J., Li H., Xiao J., et al. Triggering the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Activity of the Inert Two-Dimensional MoS₂ Surface via Single-Atom Metal Doping[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1594-1601.
- [67] Li H., Tsai C., Koh A. L., et al. Activating and Optimizing MoS₂ Basal Planes for Hydrogen Evolution Through the Formation of Strained Sulphur Vacancies[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(1): 48-53.
- [68] Kim K. Y., Lee J., Kang S., et al. Role of Hyper-Reduced States in Hydrogen Evolution Reaction at Sulfur Vacancy in MoS₂[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 4508-4515.
- [69] Wang X., Zhang Y. W., Si H. N., et al. Single-Atom Vacancy Defect to Trigger High-Efficiency Hydrogen Evolution of MoS₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (9): 4298-4308.
- [70] Qi K., Yu S., Wang Q., et al. Decoration of the Inert Basal Plane of Defect-Rich MoS₂ with Pd Atoms for Achieving Pt-Similar HER Activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(11): 4025-4031.
- [71] Kuang P., Tong T., Fan K., et al. In Situ Fabrication of Ni–Mo Bimetal Sulfide Hybrid as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution over a Wide pH Range[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9): 6179-6187.
- [72] Dai X., Du K., Li Z., et al. Co-Doped MoS₂ Nanosheets with the Dominant CoMoS Phase Coated on Carbon as an Excellent Electrocatalyst for Hydrogen Evolution[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(49): 27242-27253.

- [73] Wang D., Li Q., Han C., et al. Single-Atom Ruthenium Based Catalyst for Enhanced Hydrogen Evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 91-97.
- [74] Luo Z., Ouyang Y., Zhang H., et al. Chemically Activating MoS₂ via Spontaneous Atomic Palladium Interfacial Doping towards Efficient Hydrogen Evolution[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2120-2127.
- [75] Wu C. Q., Li D. D., Ding S. Q., et al. Monoatomic Platinum-Anchored Metallic MoS₂: Correlation between Surface Dopant and Hydrogen Evolution[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(20):6081-6087.
- [76] Zhang H., Yu L., Chen T., et al. Surface Modulation of Hierarchical MoS₂ Nanosheets by Ni Single Atoms for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(51): 1807086.
- [77] Xiong Q., Wang Y., Liu P. F., et al. Cobalt Covalent Doping in MoS₂ to Induce Bifunctionality of Overall Water Splitting[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(29): 1801450.1-1801450.7.
- [78] Xiong Q., Zhang X., Wang H., et al. One-Step Synthesis of Cobalt-Doped MoS₂ Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting Under both Acidic and Alkaline Conditions[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(31): 3859-3862.
- [79] Zhang J., Wang T., Liu P., et al. Engineering Water Dissociation Sites in MoS₂ Nanosheets for Accelerated Electrocatalytic Hydrogen Production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(9): 2789-2793.
- [80] Wang Q., Zhao Z. L., Dong S., et al. Design of Active Nickel Single-Atom Decorated MoS₂ as a pH-Universal Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 458-467.
- [81] Luo R., Luo M., Wang Z., et al. The Atomic Origin of Nickel-Doping-Induced Catalytic Enhancement in MoS₂ for Electrochemical Hydrogen Production[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(15): 7123-7128.
- [82] Zhang G., Jia Y., Zhang C., et al. A General Route via Formamide Condensation to Prepare Atomically Dispersed Metal–Nitrogen–Carbon Electrocatalysts for Energy

- Technologies[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(4): 1317-1325.
- [83] Qi K., Cui X., Gu L., et al. Single-Atom Cobalt Array Bound to Distorted 1T MoS₂ with Ensemble Effect for Hydrogen Evolution Catalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-9.
- [84] Yu Y., Nam G. H., He Q., et al. High Phase-Purity 1T'-MoS₂-and 1T'-MoSe₂-Layered Crystals[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(6): 638-643.
- [85] Xiao T. C., York A. P. E., Al-Megren H., et al. Preparation and Characterisation of Bimetallic Cobalt and Molybdenum Carbides[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 202(1): 100-109.
- [86] Windom B. C., Sawyer W. G., Hahn D. W. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications To Tribological Systems[J]. *Tribology Letters*, 2011, 42(3): 301-310.
- [87] Mai L. Q., Hu B., Chen W., et al. Lithiated MoO₃ Nanobelts with Greatly Improved Performance for Lithium Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(21): 3712-3716.
- [88] Li X., Zhang J., Wang R., et al. In Situ Synthesis of Carbon Nanotube Hybrids with Alternate MoC and MoS₂ to Enhance the Electrochemical Activities of MoS₂[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5268-5272.
- [89] Benson J., Li M., Wang S., et al. Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(25): 14113-14122.
- [90] Ye J., Chen W., Xu S., et al. Synthesis of Co-doped MoS₂/Graphene Hybrids as Enhanced Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(106): 104925-104932.
- [91] Staszak-Jirkovský J., Malliakas C. D., Lopes P. P., et al. Design of Active and Stable Co-Mo-S_x Chalcogels as Ph-Universal Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(2): 197-203.
- [92] Merki D., Vrabel H., Rovelli L., et al. Fe, Co, and Ni Ions Promote the Catalytic Activity of Amorphous Molybdenum Sulfide Films for Hydrogen Evolution[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(8): 2515-2525.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

- [1] 张国新,张颖,孙晓明,白爽,陈建雯. 一种活性金属在载体中呈原子级分散的负载型催化剂及其制备方法和用途[P]. CN110252308A,2019-09-20.

致谢

时光飞逝，转眼间，三年的研究生生活即将结束。在这三年看似平淡的生活里，点点滴滴都留下了满满的回忆，有欢笑，有阻碍，有汗水，有泪水。在这里，除了学习知识，同时也在学习如何为人处世，更幸运的是我结识了许多良师益友。在我的毕业论文即将完成之际，我要衷心地感谢很多人。

首先，我要感谢我的父母，感谢他们为我提供了如此珍贵的读研机会，感谢他们在物质和精神上对我的支持与鼓励。

诚挚的感谢我的导师孙晓明教授，他对学术精益求精、认真负责、严谨求实的态度深深地影响着我们。同时要特别感谢张国新老师对我在课题研究中的帮助，在我遇到疑难困惑时，能同我一起分析问题，提出宝贵意见，帮助我少走弯路，使我尽快融入实验室生活。感谢阎子峰老师和张颖老师，为我们提供了先进的实验条件和良好的学习环境，让我们顺利完成科研工作。同时，感谢聂梅老师、王槐平老师、李彦鹏老师、郭鹏老师等在实验室安全和样品测试方面的帮助。

另外，我获得的进步与同学好友们对我的帮助也是分不开的。感谢李栋师兄、李宗阁师兄、王一棣师姐以及师弟师妹们在我学习和实验操作中的帮助和指导。127 工作室浓厚的学术氛围和轻松的生活氛围，离不开各位同门的相互理解相互包容，很荣幸能够认识你们，难以忘记那些一起做实验的日子。同时，我也要感谢我的舍友们，在这间不朝阳的小屋里，感谢你们在生活上与我的陪伴和分享。

感谢中国石油大学（华东）的培养，感谢那些我爱的人，愿世间美好与你们环环相扣！